



Porovnání metod pro měření velikosti nano a mikro částic

Bakalářská práce

Studijní program: B3107 – Textil
Studijní obor: 3106R016 – Textilní technologie, materiály a nanomateriály
Autor práce: **Vojtěch Focke**
Vedoucí práce: Ing. Miroslava Pechočiaková, Ph.D.





Comparing Methods for Measuring Nanoparticles and Microparticles Size

Bachelor thesis

Study programme: B3107 – Textil
Study branch: 3106R016 – Textile Technologies, Materials and Nanomaterials
Author: **Vojtěch Focke**
Supervisor: Ing. Miroslava Pechočiaková, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Vojtěch Focke**
Osobní číslo: **T15000545**
Studijní program: **B3107 Textil**
Studijní obor: **Textilní technologie, materiály a nanomateriály**
Název tématu: **Porovnání metod pro měření velikosti nano a mikro částic**
Zadávající katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši na téma: metody měření velikosti částic; anorganická vlákna (zaměřte se na uhlíková a čedičová vlákna) používaná pro výrobu nanočásticových plniv kompozitů; zdravotní rizika používání nanočástic.
2. Navrhněte a realizujte experiment testování velikosti série nanočástic.
3. Zhodnoťte možnosti měření velikosti částic a posuďte klady a zápory jednotlivých technik.
4. Naměřené velikosti částic vyhodnoťte a interpretnete.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby dokumentace**

Rozsah pracovní zprávy: **40-60 dle potřeby**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:


- [1] **RAPISARDA, Venerando a Carla LORETO: Cytotoxicity, oxidative stress and genotoxicity induced by glassfibers on humanalveolarepithelial cell line A549. Toxicology in Vitro. Italy: ELSEVIER, 2014, 22.1.2015, 29(3): 551557 ISSN 0887-2333.**
- [2] **COSTA, Roser: Man-Made MineralFibers and theRespiratoryTract. Archivos de Bronconeumología (EnglishEdition). Spain: ELSEVIER, 2012, 1.12.2012, 48(12): 460468**
- [3] **R.A. Bareš: Kompozitní materiály, SNTL Praha 1988**
- [4] **Gottfried W. Ehrenstein: Polymerní kompozitní materiály, SCIENTIA Praha 2009**

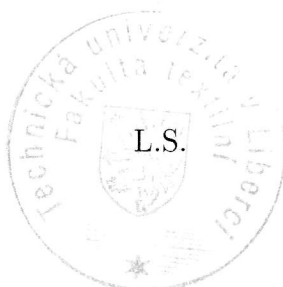
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslava Pechočiaková, Ph.D.**


Katedra materiálového inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **13. října 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. května 2018**


Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka




prof. RNDr. David Lukáš, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 13. října 2017

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Za pomoc při zpracování této bakalářské práce bych chtěl především poděkovat mé zodpovědné a trpělivé paní vedoucí, Ing. Miroslavě Pechočiákové, Ph.D. Díky jejímu pragmatickému přístupu jsem dokázal pokračovat i v situacích, kdy jsem byl na pochybách o správnosti mých úvah.

V další řadě bych chtěl poděkovat Ing. Janě Grabmüllerové za ochotu a především rychlost při pořizování snímků ze zkoumaného vzorku na Rastrovacím elektronovém mikroskopu.

Velký dík patří také Ing. Marii Kašparové, Ph.D. za pomoc a vysvětlení problematiky při měření vzorků pomocí dynamického rozptylu světla.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janě Salačové, Ph.D. za možnost používání a vysvětlení programu NIS-Elements.

Poděkování patří i doktorandům Ing. Stanislavu Nevyhoštěnému a Ing. Janě Hlavaté za trpělivé popisování postupů při zpracování této BP.

Děkuji i Mgr. Pavlovi a Petře Dostálovým za jazykovou korekturu.

V neposlední řadě bych chtěl velice poděkovat mým rodičům za materiální i psychickou podporu.

Závěrem bych chtěl velice poděkovat své milé přítelkyni Bc. Denise Sádovské za trpělivost a velikou podporu.

Anotace

Bakalářská práce se zabývá metodami pro měření velikosti nano a mikro částic. První část práce je teoretická a jsou v ní vysvětleny dvě vybrané metody měření částic, a to dynamický rozptyl světla a obrazová analýza pomocí elektronové mikroskopie. Následně jsou popsána minerální vlákna (konkrétně čedičová a uhlíková) používaná pro výrobu nanočásticových plniv kompozitů, dále jejich výroba a vlastnosti. Zároveň je upozorněno i na zdravotní rizika používání nano a mikročástic. Experimentální část práce popisuje experiment testování nanočástic, při kterém byly použity uvedené dvě metody. Následně jsou vyhodnoceny a interpretovány výsledky měření a zhodnoceny klady a zápory jednotlivých metod.

Klíčová slova

Nano a mikročástice, dynamický rozptyl světla, obrazová analýza, elektronová mikroskopie, čedič, uhlík, carbiso, carbiso mleté, popílek, grafit, ACP

Abstract

The Bachelor's thesis deals with methods for measuring nanoparticles and microparticles. The first part of the thesis is theoretical. It clarifies two selected methods for measuring of particles. That is a dynamic light scattering and an image analysis using an electron microscope. Afterwards there are described mineral fibres (namely basalt and carbon) that are used for production of nanoparticle additives of composites, and also their production and properties. It is pointed out some health hazards when using nanoparticles and microparticles as well. The experimental part of the thesis describes an experiment of testing of nanoparticles nanoparticles testing, where the two methods were used. Afterwards Then, the results of measuring are assessed and interpreted and the pluses and minuses of the methods are evaluated.

Key words

Nanoparticles and microparticles, dynamic light scattering, image analyses, electron microscope, basalt, carbon, carbiso, carbiso milled, fly ash, graphite, ACP

Obsah

1	Úvod	11
2	Literární rešerše	13
2.1	Metody měření částic	13
2.1.1	Dynamický rozptyl světla	13
2.1.2	Obrazová analýza pomocí elektronové mikroskopie	18
2.2	Minerální vlákna	25
2.2.1	Čedič	25
2.2.2	Uhlík	26
2.3	Mletí nanočástic	28
2.4	Zdravotní rizika nanočástic a mikročástic	28
3	Experimentální část	30
3.1	Popis použitých materiálů	30
3.1.1	Carbiso	31
3.1.2	Carbiso milled	31
3.1.3	Graphite	32
3.1.4	Fly ash	32
3.1.5	Basalt	32
3.1.6	ACP	33
3.2	Metody měření	33
3.2.1	Dynamický rozptyl světla	33
3.2.2	Obrazová analýza	34
4	Výsledky a diskuze	36
4.1	Carbiso	36
4.2	Carbiso milled	39
4.3	Fly ash	42
4.4	Graphite	45
4.5	Basalt	48
4.6	ACP	51
5	Závěr	54

6	Citace.....	55
7	Citace obrázků.....	59
8	Použitá literatura	61
9	Seznam příloh.....	66

Seznam obrázků

Obrázek 2-1: Robert Brown (1773-1858)	14
Obrázek 2-2: John William Strutt-3. Baron Rayleigh(1842-1919)	13
Obrázek 2-3: Rayleighův rozptyl a Mieův rozptyl.....	14
Obrázek 2-4: Albert Einstein (1879-1955).....	14
Obrázek 2-5: Princip metody DSL	15
Obrázek 2-6: Zařízení DLS	15
Obrázek 2-7: Brownův pohyb	16
Obrázek 2-8: Histogram + statistická data	18
Obrázek 2-9: Ernst Ruska (1906-1988) u svého TEM.....	19
Obrázek 2-10: Joseph John Thomson (1856-1940)	20
Obrázek 2-11:William Crookes (1832-1919)	19
Obrázek 2-12: Crookesova trubice	20
Obrázek 2-13: Louis de Broglie (1892-1987)	21
Obrázek 2-14: Porovnání různých druhů mikroskopů	22
Obrázek 2-15: Primární svazek elektronů a ostatní signály	22
Obrázek 2-16: Porovnání TEM a SEM	23
Obrázek 2-17: Výsledný snímek pomocí TEM.....	24
Obrázek 2-18: Planetový kuličkový mlýnek	28
Obrázek 3-1: Horiba LA-920 se stolním počítačem.....	34
Obrázek 4-1: Snímek vzorku Carbiso	36
Obrázek 4-2: Graf výsledků měření vzorku Carbiso z DLS	37
Obrázek 4-3: Graf výsledků měření vzorku Carbiso z obrazové analýzy.....	37
Obrázek 4-4:Graf porovnání výsledků měření vzorku Carbisa metodami DLS a OA...	37
Obrázek 4-5: Snímek vzorku milled Carbiso	39
Obrázek 4-6: Graf výsledků měření vzorku milled Carbiso z DLS	40
Obrázek 4-7: Graf výsledků měření vzorku milled Carbiso z obrazové analýzy.....	40

Obrázek 4-8:Graf porovnání výsledků měření vzorku milled Carbiso metodami DLS a OA	40
Obrázek 4-9: Snímek vzorku fly ash (popílek)	42
Obrázek 4-10: Graf výsledků měření vzorku fly ash z DLS	43
Obrázek 4-11: Graf výsledků měření vzorku fly ash z obrazové analýzy.....	43
Obrázek 4-12:Graf porovnání výsledků měření vzorku fly ash metodami DLS a OA ..	43
Obrázek 4-13: Snímek vzorku grafitu	45
Obrázek 4-14: Graf výsledků měření vzorku grafitu z DLS	46
Obrázek 4-15: Graf výsledků měření vzorku graphitu z obrazové analýzy	46
Obrázek 4-16: Graf porovnání výsledků měření vzorku graphite metodami DLS a OA	46
Obrázek 4-17: Snímek vzorku basaltu.....	48
Obrázek 4-18: Graf výsledků měření vzorku basaltu z DLS.....	49
Obrázek 4-19: Graf výsledků měření vzorku basaltu z obrazové analýzy	49
Obrázek 4-20:Graf porovnání výsledků měření vzorku basalt metodami DLS a OA....	49
Obrázek 4-21: Snímek vzorku ACP	51
Obrázek 4-22: Graf výsledků měření vzorku ACP z DLS	52
Obrázek 4-23: Graf výsledků měření vzorku ACP z obrazové analýzy.....	52
Obrázek 4-24:Graf porovnání výsledků měření vzorku ACP metodami DLS a OA	52

Seznam tabulek

Tabulka 1: Přehled měřených vzorků	30
Tabulka 2: Statistické výpočty z měření vzorku Carbiso pomocí DLS a OA.....	38
Tabulka 3: Statistické výpočty z měření vzorku milled Carbiso pomocí DLS a OA....	41
Tabulka 4: Statistické výpočty z měření vzorku fly ash pomocí DLS a OA.....	44
Tabulka 5: Statistické výpočty z měření vzorku graphite pomocí DLS a OA	47
Tabulka 6: Statistické výpočty z měření vzorku basalt pomocí DLS a OA	50
Tabulka 7: Statistické výpočty z měření vzorku ACP pomocí DLS a OA.....	53

1 Úvod

Člověk je v současné době schopen vyrobit nespočet možných materiálů různých druhů, barev, velikostí a pevností. Aby však mohl detailně využívat jejich vlastností a v případě potřeby opakovat jejich výrobu, je nutné tyto vlastnosti umět popsat a změřit.

Východiskem této bakalářské práce je teoretická část, kde jsou popsány dvě metody měření velikosti částic. První metodou je dynamický rozptyl světla – DLS a druhou metodou je obrazová analýza – OA – snímků, pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu – SEM. K metodám a jejich principům je uvedena historie s klíčovými postavami a jejich průlomovými vynálezy, které se postupem času aplikovaly do dnešních měřicích metod. V dalším kroku jsou vypsány jednotlivé výhody a nevýhody těchto dvou metod. Obě tato zařízení byla použita v budově Fakulty textilní na TUL.

Dále jsou v této bakalářské práci popsána anorganická vlákna, technologie jejich výroby a jejich základní vlastnosti. Konkrétně pak jsou charakterizovány dva základní materiály – uhlík a čedič. Vzorke pro tuto bakalářskou práci byly namlety pomocí planetového kuličkového mlýnku. Princip tohoto mletí je ve stručnosti taktéž popsán v předposlední kapitole teoretické části.

Významnou a diskutovanou otázkou užívání nových technologií je také jejich dopad na lidský organismus. Z tohoto důvodu je potřeba zmínit zdravotní rizika, související s užíváním nano a mikro částic. Toto je stručně představeno v předposlední kapitole teoretické části.

V experimentální části jsou detailně popsány použité materiály a jejich základní vlastnosti. Použitými materiály jsou Carbiso, mleté Carbiso, čedič, grafit, popílek a aktivní uhlíkové částičky. Dále je u každé z těchto metod krok po kroku popsáno měření.

Cílem bakalářské práce je popsat a zhodnotit aspekty obou metod. Důvodem je především fakt, že znalost výhod a nevýhod daných metod měření umožňuje efektivní výrobu produktů s žádanými vlastnostmi. Vzhledem k principům, na kterých uvedené metody fungují, se dá očekávat vliv tvaru částic ve vzorcích na výsledné měření a také použití, kde sehrávají tyto tvary velkou roli. Tato práce se bude snažit toto tvrzení potvrdit.

Základní klady a zápory u obou užitých metod jsou všeobecně známy. Tato práce se však snaží ukázat je na jednotlivých příkladech.

Použité metody mají různé principy a postupy pro měření velikostí. Jsou také velmi rozdílné svou časovou náročností a přesností.

2 Literární rešerše

2.1 Metody měření částic

Metod pro měření částic existuje celá řada. Pro tuto bakalářskou práci byly vybrány pouze dvě metody. Dynamický rozptyl světla, obrazová analýza a dusíková absorpce. Uvedené metody mají své klady a zápory, které budou postupně odkryty v této závěrečné práci. Zařízení, která fungují na základě těchto metod, jsou k dispozici na Fakultě textilní Technické Univerzity v Liberci.

2.1.1 Dynamický rozptyl světla

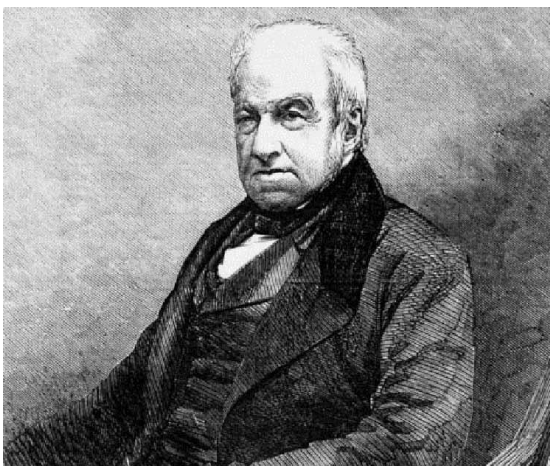
Dynamický rozptyl světla (Dynamic Light Scattering) – DLS, rovněž nazývaný kvazielastický rozptyl světla (Quasielastic Light Scattering) – QLS nebo také fotonová korelační spektroskopie (Photon Correlation Spectroscopy) – PCS je jedna z metod, díky níž lze měřit velikost koloidních částic s určitou přesností. [5]

2.1.1.1 Historie vzniku měřicí metody DLS

Historie samotné DLS metody začíná v roce 1899, kdy se John William Strutt – 3. Baron Rayleigh (viz Obrázek 2-2) zabíral rozptylem světla, tzv. Rayleighovým rozptylem (viz Obrázek 2-3) [1].

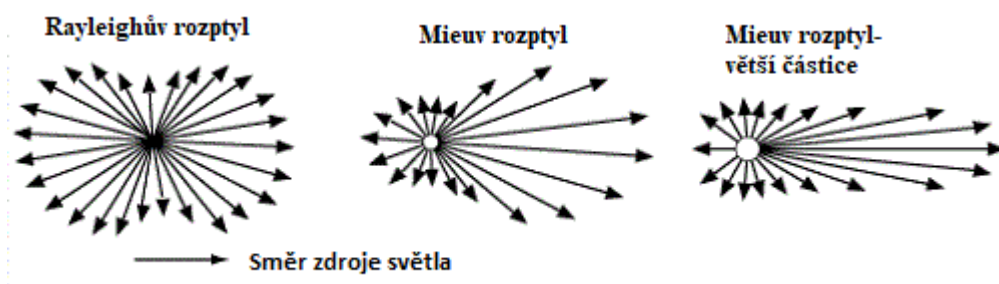


Obrázek 2-1: Robert Brown (1773-1858)



Obrázek 2-2: John William Strutt-3. Baron Rayleigh(1842-1919)

Na Obrázek 2-3 můžeme vidět malou částici, která na základě Rayleighovy teorie rozptyluje světlo do všech stran, především dopředu i dozadu, ale také nezanedbatelně do stran. Větší částice mají již znatelně jiný rozptyl. [1]



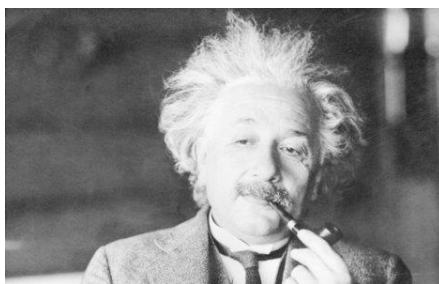
Obrázek 2-3: Rayleighův rozptyl a Mieův rozptyl

Dále se na této metodě podílel Robert Brown (viz Obrázek 2-1), který se jako první v roce 1827 začal zabývat tzv. Brownovým pohybem. Historie Brownova pohybu sahá až do roku 1827, kdy Robert Brown jakožto skotský botanik zaznamenal nečekaný, nahodilý pohyb pilových částecek v kapalině. Po dalším zkoumání s částicemi prachu potvrdil na svém experimentu, že nejde o jakýsi život.[2]

Tento pohyb byl však dnešní pravdě blíže vysvětlen německým matematikem Ludwigem Christianem Wienerem (1826-1896), který potvrdil Brownovy teorie v roce 1863. Vyřkl molekulárně kinetickou teorii, že pohyb částic není způsoben jejich samotnou energií, nýbrž energií atomů v suspenzi, narážejících do těchto částic. Za tento názor ovšem sklidil Ludwig Christian Wiener minimální reakce lidí v technickém světě.[3]

V roce 1905 uvedl tuto teorii na pravou teoretickou rovinu Albert Einstein (viz Obrázek 2-4), který ji potvrdil a navázal na pokusy Roberta Browna i Ludwiga Christiana Wienera.

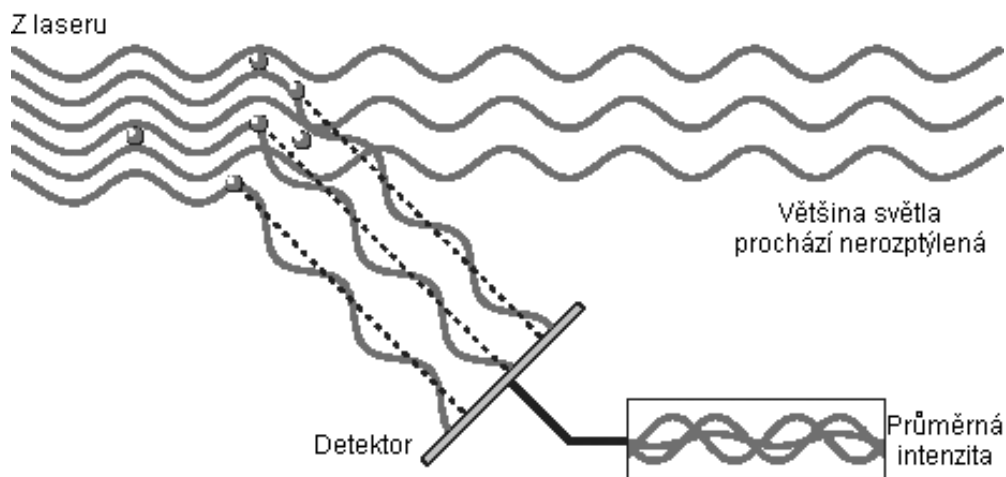
Albert Einstein zpracoval průlomovou zprávu. Skrze difuzní koeficient, rovnici pro difúzi a vyjádření střední hodnoty čtverce se dostal až k Avogadrově číslu ($6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$), které se dá vypočítat podle reálných veličin. [4]



Obrázek 2-4: Albert Einstein (1879-1955)

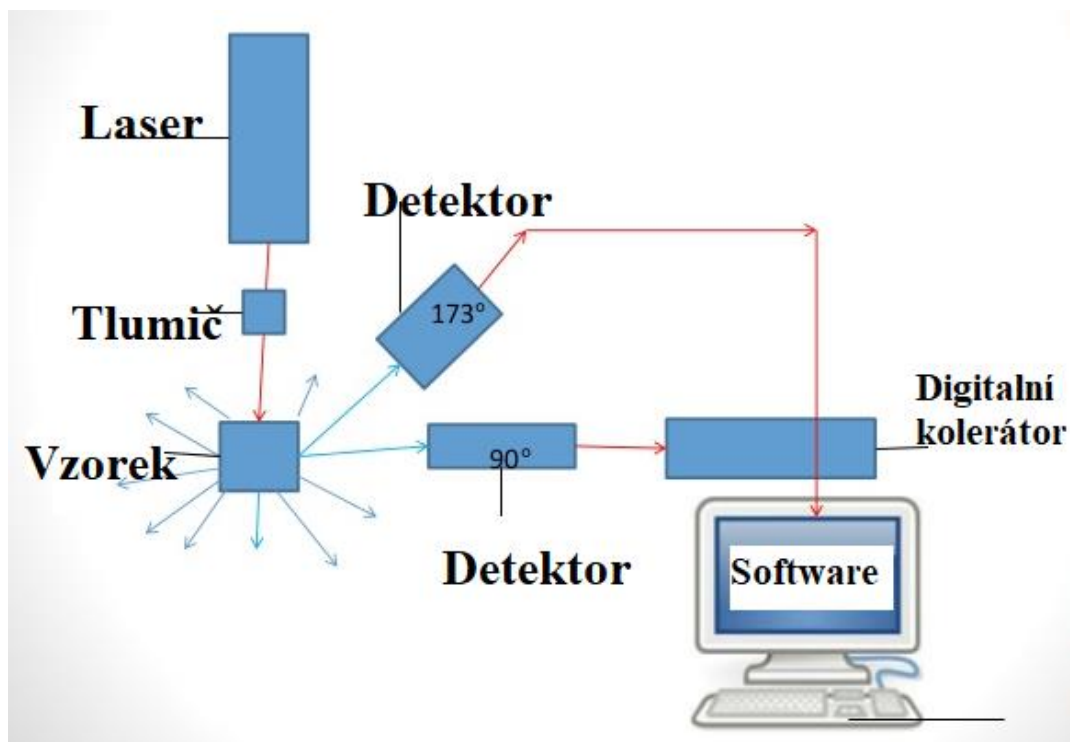
2.1.1.2 Metoda DLS a její principy

Metoda DLS funguje pomocí základního principu, kde se měří Brownův pohyb (viz kapitola 2.1.1.3), který se porovnává s velikostmi částic. Celé měření spočívá v prosvícení suspenze s částicemi laserem a následném analyzování fluktuací intenzity v rozptýleném světle (viz Obrázek 2-5).



Obrázek 2-5: Princip metody DSL

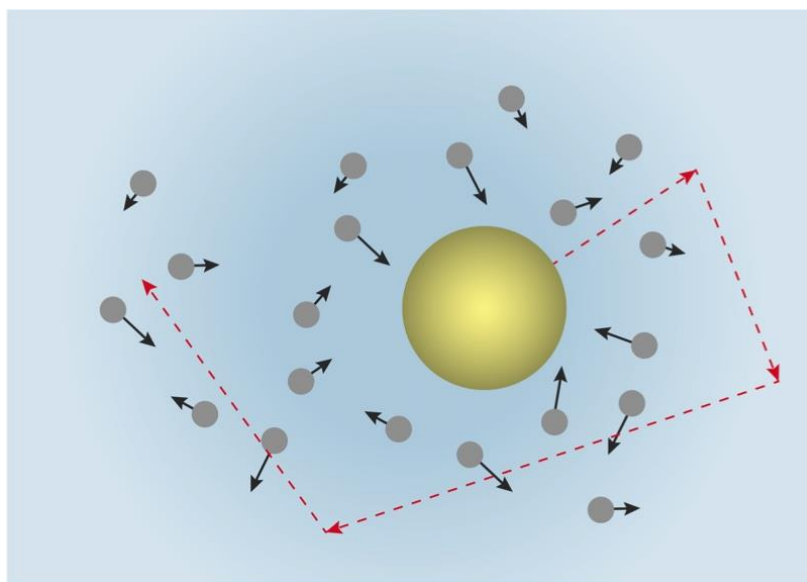
Celé zařízení je názorně ukázáno na Obrázek 2-6, kde jde vidět celá metoda měření včetně náležitých přístrojů.



Obrázek 2-6: Zařízení DLS

2.1.1.3 Brownův pohyb

Brownův pohyb je zcela chaoticky neuspořádaný pohyb částic, v našem případě v kapalném prostředí, který je způsoben náhodnými nárazy molekul vody. Pohyb molekul vody je způsoben teplotou a také svoji přitažlivostí a odpuzivostí. Molekuly kmitají, narážejí do sebe a ve výsledku ovlivňují pohyb částice, která je řádově větší, což můžeme názorně vidět na Obrázek 2-7.[5]



Obrázek 2-7: Brownův pohyb

2.1.1.4 Analyzování fluktuace intenzity

Laser jako nejčastěji používaný zdroj světla u měření metodou DLS je základem měření fluktuace intenzity rozptýleného světla. Fluktuace jsou přímo úměrné se zeslabováním a zesilováním světla rozptýleného na neustále se pohybující částice, jež podléhají Brownovu pohybu. Čím je rychlejší pohyb částic, tím je zákonitě více měněna intenzita světla. Díky tomuto pozorování se tedy může zaznamenávat rychlost pohybujících částic. Bezprostřední výsledky fluktuace intenzity v čase τ popisuje pro teoretickou soustavu o stejně velkých částicích funkce $g(\tau)$, přesně určená vztahem

$$g(\tau) = \exp [-\tau/\tau_C] \quad (1)$$

To celé lze vyjádřit pomocí následujícího vztahu:

$$\tau_C = 1/Dq^2 \quad (2)$$

kde:

τ_C -relaxační čas [s]

D-translační difuzní koeficient rozptylujících částic[m².s⁻¹]

q-absolutní hodnota vlnového vektoru[m⁻¹]

Velikost částic lze tedy vypočítat dle Stokesovy-Einsteinovy rovnice[5]:

$$d(H) = kT/3\pi\eta D \quad (3)$$

kde:

d(H)-hydrodynamický průměr částice [m]

k-Boltzmannova konstanta [J·K⁻¹]

T-absolutní teplota [K]

η-viskozita disperzního prostředí [Pa.s]

2.1.1.5 Výhody a nevýhody metody DLS

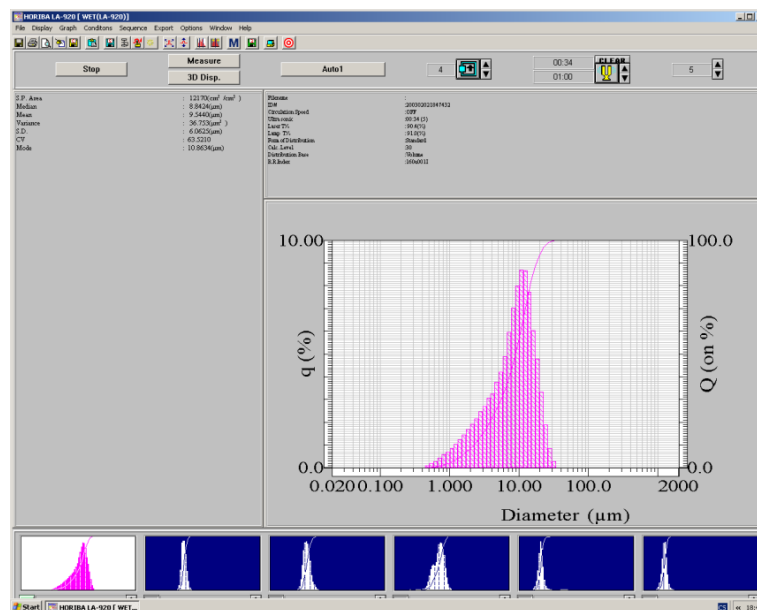
Nesporná výhoda metody DLS je krátká časová náročnost, která se pohybuje od několika málo sekund do několika minut. Na měření je také potřeba malé množství vzorku. Kromě toho jsou obecná zařízení měřící pomocí metody DLS komerčně dostupná včetně všech potřebných softwarů. Jako tekuté medium je zde nejčastěji používána destilovaná voda, která je taktéž finančně nenáročná. DLS zařízení mají dále obrovskou výhodu v rozsahu měřených částic, a sice od několika nanometrů až po 1-2 μm.

Pomocí DLS lze charakterizovat emulze, micela, latex a pigmenty. Dále můžeme najít využití v biologickém a mikrobiologickém odvětví, kde jsou zkoumány velikosti bakterií, virů, proteinů a DNA. [5]

Nevýhody této metody jsou v kladení důrazu na čistotu zařízení. Je nutné, aby se nezamíchaly nežádoucí částice, jako je třeba prach či mikrobublinky, do měřeného roztoku. Z toho důvodu je zde velká spotřeba destilované vody. Další nesporná a v naší problematice hlavní nevýhoda je zkreslování velikostí a hlavně tvarů částic. Tato metoda má výsledek, jako by byly všechny částice o stejném tvaru, takže např. částici o tvaru válce a částici o tvaru zrnka zkreslí do dvou naprosto stejných kulovitých částic o stejné velikosti. DLS je tedy ve výsledku nevhodná technika pro měření tvarů a přesných velikostí částic, především tam, kde se s výsledky má pojednávat do konečného produktu nanokompozitu, ve kterém jsou tyto dva faktory rozhodující. [5]

2.1.1.6 Výsledky z měření pomocí DLS

Jednou z možností zobrazení výsledků měření jsou statistická data ve formě plochy [cm²], mediánu [μm], průměru [μm], rozdílu [μm²] nebo histogramu + statistických výsledků (viz Obrázek 2-8).



Obrázek 2-8: Histogram + statistická data

2.1.2 Obrazová analýza pomocí elektronové mikroskopie

2.1.2.1 Typy elektronových mikroskopů

TEM-transmisní (prozařovací) elektronový mikroskop (Transmission Electron Microscopy)

SEM-rastrovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)

SPM-mikroskopie skenující (řádkovací) sondou (Scanning Probe Microscopy)

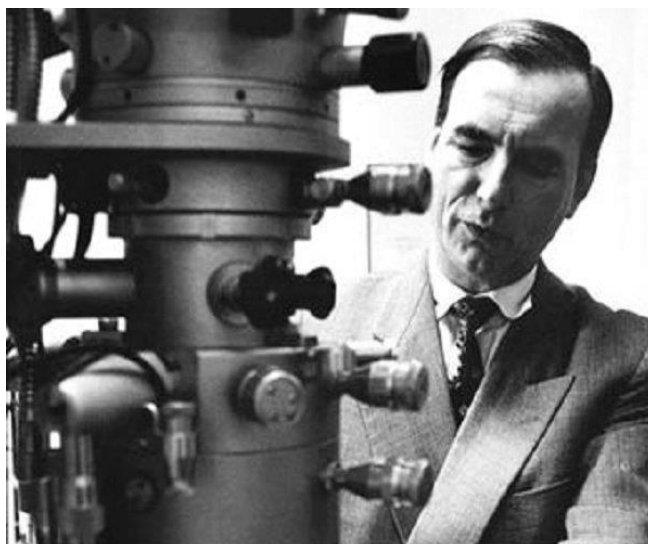
AFM-mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy)

STM-skenovací tunelovací mikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)

SNOM-rastrovací optický mikroskop blízkého pole (Scanning near-Field optical Microscope) [6]

2.1.2.2 Historie elektronové mikroskopie

Historie prvního elektronového mikroskopu se začíná psát v roce 1931, kdy německý vědec a spoludržitel Nobelovy ceny Ernst Ruska (viz Obrázek 2-9) dokončil s kladnými výsledky realizaci samotného přístroje. [7][8]



Obrázek 2-9: Ernst Ruska (1906-1988) u svého TEM

K vynalezení elektronového mikroskopu vedla celá řada vynálezů, díky nimž může elektronová mikroskopie fungovat. Jeden z hlavních objevů je volný elektron, ke kterému se v roce 1897 dostal anglický fyzik a nositel Nobelovy ceny Joseph John Thomson (viz Obrázek 2-10) pomocí měření poměru elektrického náboje a hmotnosti částic. [9]



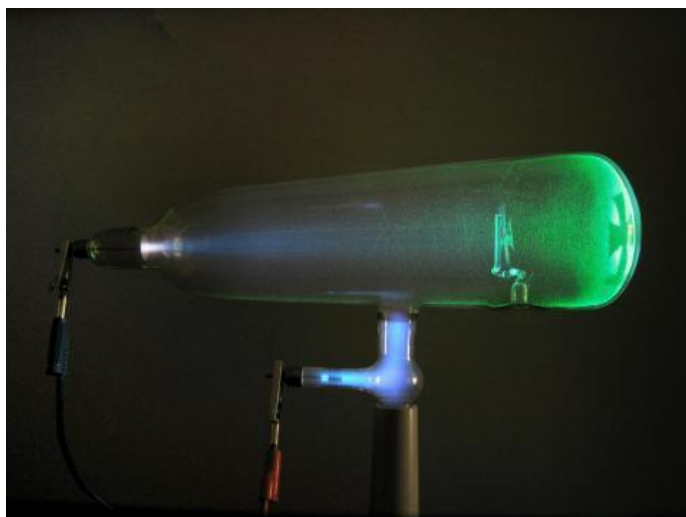
Obrázek 2-10: Joseph John Thomson (1856-1940)



Obrázek 2-11: William Crookes (1832-1919)

Objev elektronu byl v přímé spojitosti se zkoumáním elektrických výbojů v Geisslerově trubici. Geisslerovu trubici vylepšil a zpřesnil William Crookes (viz

Obrázek 2-11), který vytvořil takzvanou Crookesovu trubici (viz Obrázek 2-12). Díky vývoji této trubice prokázal, že přímočaře šířící se paprsky mají částicový charakter nesoucí elektrický náboj. Směr tohoto elektrického náboje je možné ovlivňovat působením magnetického pole. [10][11]



Obrázek 2-12: Crookesova trubice

Dalším článkem pro objevení mikroskopického světa byl předpoklad francouzského fyzika se jménem Louis de Broglie (viz Obrázek 2-13), který roku 1924 uvažoval nad tím, že dualismus o vlně s částicí není jen složkou světelných jevů, nýbrž složkou všeobecnou. Všechna látková množství dle Broglieho mají korpuskulární a také vlnové vlastnosti. Každé těleso se změnou pohybu má dle de Broglieho vlny svou stanovenou vlnovou délku. V tomto případě nelze pojednávat, že by šlo o nový druh vlnění, a je potřeba tomu porozumět jako profilu těles v rozměrech mikro. Vlastnosti vlnové délky jsou popsány základním vztahem: [12]

$$\lambda = h/mv \quad (4)$$

kde:

λ -vlnová délka [m]

h -Planckova konstanta [J·s]

m -hmotnost částic [kg]

v -rychlost částic [m·s⁻¹]



Obrázek 2-13: Louis de Broglie (1892-1987)

První transmisní elektronový mikroskop (TEM) byl zkonstruován na technické univerzitě v Berlíně vědci Ernst Ruska a Max Knoll v roce 1931. První TEM měl zvětšení 150-400x. Díky tomuto mikroskopu bylo možné pozorovat vzorky velikosti až 100 nm. Pro komerční svět byl tento vynález velmi zajímavý, a tak v roce 1936 byly vyrobeny první kusy. Kvůli druhé světové válce byl však celkový vývoj TEM velice zpomalen.

Původní cílové vzorky pro zkoumání v lékařství a biologii pomocí TEM byly především viry. Postupně se ale uplatnění začalo rozšiřovat i do dalších oblastí.

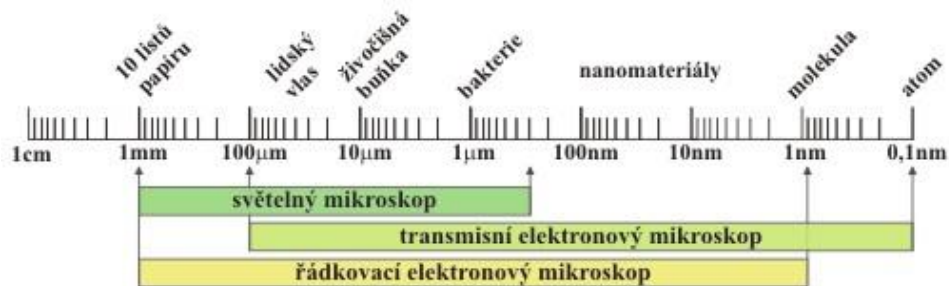
Průlomovým řešením pro objevování struktur kovů se staly tenké kovové folie. Heidenreich, který toto ztenčení realizoval, mohl díky tomu zprůchodnit kov elektronama.

Dnes patří elektronové mikroskopy k nejvšestrannějším přístrojům pro pohled do mikroskopického světa. [13][14]

2.1.2.3 Princip elektronového mikroskopu

Princip elektronového mikroskopu je EM je na základě odrazů elektronů vycházejících z elektronového děla skrze elektromagnetické čočky. Tyto elektrony jsou ve formě primárních urychlených svazků odrážejících se od vzorku. Dalším krokem je detekování jejich odrazů snímačem. Z důvodu možných vzájemných interakcí elektronů a vzduchu musí být pozorovací komora a tubus, kterým procházejí svazky urychlených elektronů, bez vzduchu. Musí tedy obsahovat vakuum Základním rozdílem mezi světelným a elektronovým mikroskopem je jejich primární rozlišovací schopnost. Svazek elektronů má vlnovou délku cca 0,01 - 0,001 nm oproti viditelnému světlu pro lidské

oko, které má vlnovou délku 400 - 700 nm. Porovnání velikostí těles a objektů, které lze pozorovat pomocí světelného mikroskopu, TEM a SEM, lze vidět na Obrázek 2-14. [14]

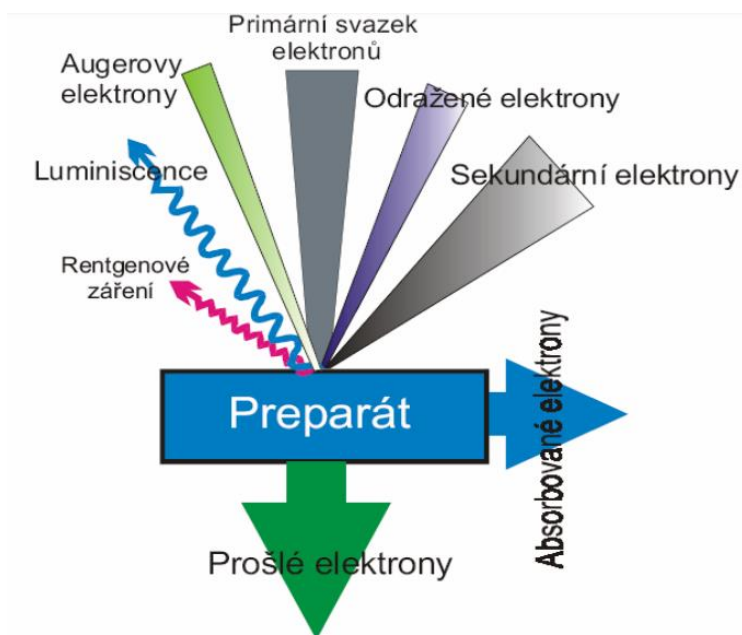


Obrázek 2-14: Porovnání různých druhů mikroskopů

Elektronový mikroskop je díky svému principu schopen poskytnout celkové zobrazení mikrostruktury, chemického složení, krystalografie, různých vad, jako např. mikrospáry, mikrotrhliny apod., dále bakterie, viry a buňky.

Průchod svazku urychlených elektronů a jejich následné rozložení můžeme názorně vidět na Obrázek 2-15.

Základním rozdílem mezi SEM a TEM je cíl pozorování. U SEM je nejčastěji pozorována a analyzována plocha vzorku. Naproti tomu u TEM lze pozorovat vnitřní strukturu a jednotlivé atomy. Pozorovací vakuová komora u SEM je omezeně velká a díky tomu lze pozorovat jen omezeně velké vzorky. Prvotní podmínka pro pozorování a analyzování vzorku pomocí TEM je ta, že zkoumaný vzorek musí být tenký, konkrétně v rozmezí (10-500 nm), aby mohl svazek elektronů projít.[14]

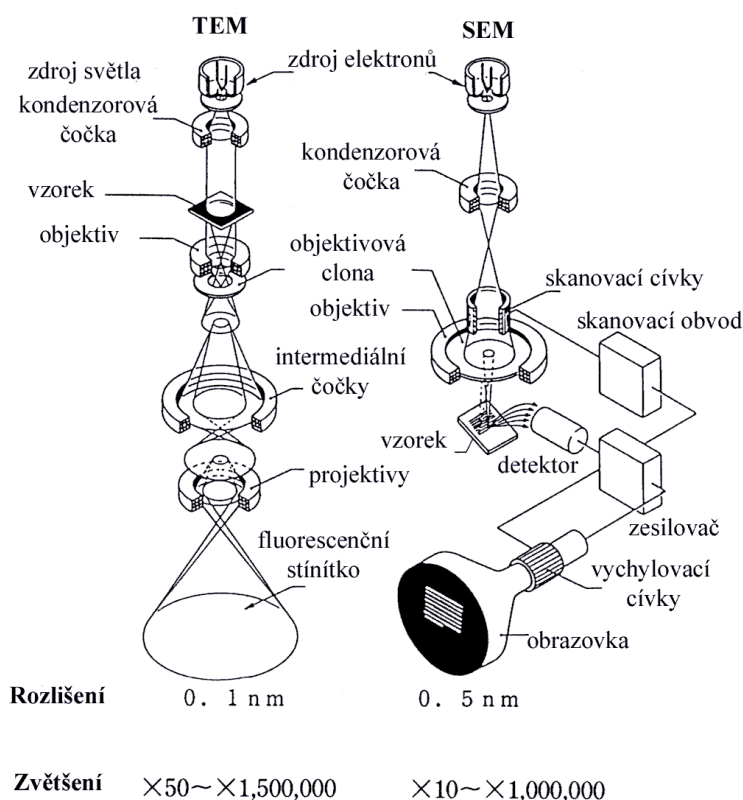


Obrázek 2-15: Primární svazek elektronů a ostatní signály

2.1.2.4 Konstrukční rozdíly mezi TEM a SEM

Konstrukční rozdíly mezi TEM a SEM jsou zásadní a na první pohled jasně zřetelné. U SEM je oproti TEM tubus výrazně kratší, díky tomu, že skenovací technika a metoda měření nepotřebuje soustavu čoček. Konstrukce elektronových mikroskopů je rozdílná, díky výsledkům měření, které se zásadně liší, (viz kapitola 2.1.2.3). SEM obsahuje čidla pro zachycení sekundárních a odražených elektronů a dále elektronické zařízení pro zachycení signálu a tvorbu obrazu. Nejčastější původ volných elektronů v elektronové mikroskopii je ze žhavených wolframových vláken, což mají oba typy SEM i TEM společné. Jelikož je u SEM využíván větší emisní proud, tak je kladen velký důraz na častou kontrolu zmíněného wolframového vlákna, které je potřeba po každém spuštění řádně vycentrovat a žhavit korektně do nasycené podoby. Hloubka ostrosti u SEM je přímo úměrná velikosti zfokusovanému svazku primárních elektronů skenovacích povrch zkoumaného vzorku. Hloubka ostrosti zařízení s přímo žhavenou wolframovou katodou je tedy cca mezi 10-15 nm. Jedna z hlavních úloh u SEM je co největší zmenšení průměrů svazků elektronů, jenž skenují vzorek.

Porovnání rozdílů TEM a SEM lze vidět (viz Obrázek 2-16: Porovnání TEM a SEM).[15]



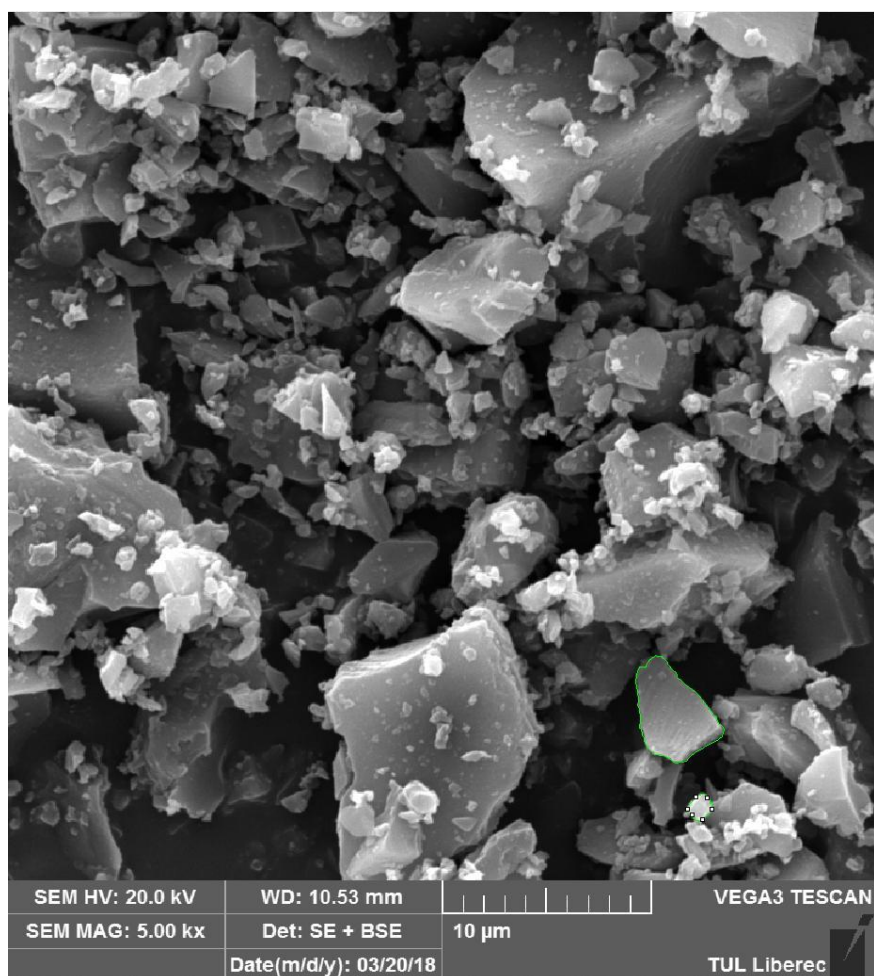
Obrázek 2-16: Porovnání TEM a SEM

2.1.2.5 Klady a zápory EM

Klady EM jsou především ve velikém obrazovém zvětšení. V řádu až $10^6\times$. Díky tomu lze pozorovat samotné atomy. Další nesporná výhoda je okamžitá digitalizace dat a jejich náležité užívání, jako například pohled jen na vybranou oblast vzorku, digitální přiblížení, vyfocení zkoumaného vzorku apod. Díky EM lze pozorovat morfologii zkoumaného materiálu a jeho složení

Negativa EM jsou velká pořizovací cena zařízení. Náročnost na prostor kvůli velikosti zařízení. Velikou nevýhodou EM je, že se nedají pozorovat vzorky s živým organismem, kvůli vakuu v pozorovací komoře. U TEM je za nevýhodu považována potřebná tloušťka zkoumaného vzorku, která musí být velice nízká (folie). Mezi nevýhody TEM se řadí i velká časová náročnost na přípravu vzorku a také jeho zkoumání. [16]

2.1.2.6 Výsledky z EM



Obrázek 2-17: Výsledný snímek pomocí TEM

2.2 Minerální vlákna

Minerální vlákna jsou vyrobena z anorganických materiálů. V dnešní době jsou používané různé materiály, jako například čedič, uhlík, sklo, keramika, struska, křemen. V této bakalářské práci budou popsána pouze čedičová a uhlíková vlákna.

Minerální vlákna se obecně rozdělují na dva druhy dle struktury. S amorfni či s krystalickou strukturou.[17]

2.2.1 Čedič

Čedič označován jako Bazalt, anglicky Basalt, je vyvřelina, která vytekla na povrch Země ve formě vulkanické lávy v období třetihor a čtvrtohor a postupným ztuhnutím vznikl výsledný čedič. Tato vyvřelina taje v rozmezí 1500-1700°C. V případě, že láva ztuhla v krátkém časovém intervalu, vznikalo skelné (amorfní) složení. Naopak tuhnutí při dostatečně dlouhém časovém intervalu zapříčinilo krystalické shluky jednotlivých minerálních součástí. Na Zemi patří Bazaltu 90 % převaha oproti ostatním vyvřelinám. Složení Bazaltu je o jemném zrně z 80 % plagioklasů a pyroxenů¹. [17][18]

2.2.1.1 Čedičová vlákna, výroba a vlastnosti

Čedičová vlákna mají velké spektrum využití díky svým vlastnostem. Nejvýhodnější vlastnosti jsou vysoká mechanická pevnost, dále velká chemická odolnost vůči alkalickým chemickým prostředím, zvuková izolační schopnost, nízká tepelná vodivost. Dále v textilním průmyslu jako významně oceňovaná vlastnost – odolnost vůči UV záření a ekologická šetrnost. Díky těmto vlastnostem jsou vlákna hojně využívána ve stavebnictví, automobilovém a chemickém průmyslu. [19]

Čedičová vlákna se v současné době vyrábějí nejčastěji tavným zvlákněním. Před touto technologií je potřeba zpracovat surový materiál – čedič. Zpracovává se drcením na kamenivo o velikosti v rozmezí 5 – 20 mm pomocí čelistových drtících strojů. Tato nadrcená směs je dále přiváděna pomocí dopravníkových systémů do násypky a z té do tavné komory, kde se směs kameniva zahřeje na 1500 – 1700 °C. Při této teplotě se ze sypké směsi stává tekutá směs. Ve spodu tavné komory jsou otvory, kde se vytlačují jednotlivá vlákna, která se následně dluží a případně chladí. I u vláken podobně jako u lávy, (viz odstavec 2.2.1), záleží na rychlosti ztuhnutí vlákna. Pokud vlákno ztuhne, rychle vzniká v něm skelné (amorfní) složení, v opačném případě vzniká krystalická struktura. Obě tyto struktury složení jsou využívány na různé aplikace.

¹ Plagioklasy a pyroxeny jsou druhy minerálů

Výhody této technologie jsou především v použití pouze jednoho materiálu na výrobu vláken. Tento materiál není nijak nebezpečný pro zdraví člověka ani pro ekologii. Náklady na prvotní surovinu (čedič) jsou velmi malé. Tyto náklady dělají 5 – 7 % z celkové ceny produktu. Tavení kameniva se skládá pouze z jedné části. Odpadají operace, jako je homogenizace atd.

Nevýhody jsou nižší odolnost vláken vůči silným kyselinám. U vyšších teplot může dojít ke strukturním změnám. [20]

2.2.2 Uhlík

Uhlík je v Mendělejevově periodické tabulce prvků uváděn pod značkou C. Anglicky se tento prvek nazývá Carbon. Má velice rozdílné formy, které jsou dány krystalovým uspořádáním molekul. Například nejtvrďší nerost na světě, diamant, je čirý, průhledný a s velkým leskem na brusu. Oproti tomu grafit, který je složen ze stejného prvku uhlíku, ale v jiné krystalové vazbě, je měkký až mazlavý, neprůhledný a snadno zpracovatelný. Dalším průmyslovým zpracováním jsou uhlíková vlákna, viz kapitolu 2.2.2.1. V neposledním případě jsou uvedeny saze, které se pro svoje zajímavé vlastnosti používají při výrobě kompozitů.[21]

2.2.2.1 Uhlíková a grafitová vlákna, výroba a vlastnosti

Uhlíková vlákna mají velký okruh využití, například pro tepelné izolace, dále jako elektrovodivá vlákna, vlákna se sorpčními vlastnostmi, nanotrubičky, magnetické vlákenité nanopěny. Obecně mají uhlíková vlákna využití vzhledem ke své vysoké pevnosti a modulu pružnosti.

Výroba uhlíkových vláken je rozdělena do pěti fází. V první fázi je prekurzor, ze kterého se vyrábí budoucí uhlíkové vlákno. Jako prekurzor slouží ve většině případů vlákno z Polyakrylnitrilu PAN, které je bez obsahu modifikačních komponent, dále také může být z viskózy, či novoloidových vláken od firmy Kynol².

Dalším technologickým krokem je stabilizace. Docílí se toho převedením prekurzorů na nehořlavou a netavitelnou podobu při teplotě 200 – 220 °C na vzduchu při současném napínání po dobu 20 - 30 min. Díky tomuto kroku dochází k žebříčkové struktuře obsahující kyslík. Prvním vizuálním rozdílem je zčernání vlákna. Dále tato technologie výroby pokračuje karbonizací, kde jde o přechod z prekurzoru na uhlíkové vlákno. Tato operace je prováděna v inertní atmosféře (nejčastěji v dusíkové atmosféře),

² Novoloidová vlákna jsou z fenol-formaldehydové pryskyřice

při teplotě od 1000 - 2000 °C. Jelikož v této inertní atmosféře chybí vzduch i kyslík, tak nemůže dojít ke shoření těchto budoucích karbonových vláken. Při této vysoké teplotě dojde k rozkmitání částic ve vláknech tak, že docílí posun ostatních částic. Částice uhlíku zůstanou na svém místě, kdežto neuhlíkové částice se díky velkým kmitům oddělí. To má za následek 85–95% obsah uhlíku ve vláknech. Předposlední technologickou částí je grafitizace. Tato část není podmínkou pro uhlíková vlákna, ale pro grafitová. Je to obdoba karbonizace, ale s použitím větších teplot, a sice 2400–3000°C. Cíl grafitizace je dosažení hodnoty uhlíku ve vláknech na cca 99 %, také vzniká uspořádané vrstevnaté uložení částic uhlíku. Poslední částí této technologie je povrchová úprava, kde se na povrch karbonových vláken navazují epoxidy a další látky, které se používají v kompozitech. Pro dobré přilnutí epoxidu a dalších používaných látek je, když se povrch vlákna mírně zoxiduje, pomocí kyslíkových atomů. Povrch vláken je hrubší a tím umožňuje lepší přilnavost. Okysličení probíhá přidáním ozónu či vzduchu, oxidu uhličitého nebo celkovým ponořením vzorku do kapalin, jako je například chlornan sodný nebo kyselina dusičná. Uhlíkové vlákno může být pokryto ochrannými látkami, jako je to i obecně u ostatních textilních technologií při jejich dalším zpracování. [22]

Vlastnosti uhlíkových vláken, které jsou nejvíce využívány, jsou zejména na základě jejich vysoké pevnosti a modulu pružnosti. Hojné využití je v kompozitech, kde nacházejí uplatnění jako výztuž.

Příklady použití kompozitů s uhlíkovými vlákny, které mají velké pevnostní vlastnosti v tahu od 3,5 do 7 GPa a modul pružnosti od 230 do 930 GPa, můžeme nalézt hned v několika oblastech. Jednou z nich je letectví, ve kterém jsou z tohoto materiálu trupy, křídla. Dále lze jmenovat sportovní nářadí, například čluny, golfové hole, skluznice lyží, celé sjezdové lyže, uhlíkové rámy u jízdních kol, dříky u sportovních šípů atd. Dalším příkladem je automobilový průmysl, kde jsou uhlíkové nanokompozity využívány na různé části karosérie, nárazníky aj.

Kromě toho jsou i uhlíková vlákna, která jsou nižších parametrů, mají pevnost v tahu pod 1 GPa a modul v pružnosti menší než 100 GPa. Tato vlákna jsou obvykle zhotovena ve formě textilních útvarů (tkanin, pásek atd.). Prekurzorem je často viskóza.[23]

2.3 Mletí nanočástic

Mletí částic pomocí planetového kuličkového mlýnku funguje na principu odstředivé síly, kde je na rotujícím tácu uchycen válec se vzorkem. Do válce jsou spolu se vzorkem vloženy mlecí kuličky. Správná volba materiálu kuliček a jejich průměru, druh materiálu misek a rychlost otáček zásadně ovlivňují velikost výsledných nanočástic a jejich čistotu. V praxi nelze zabránit tomu, aby se kuličky částečně neopotřebovávaly a nevnášely do výsledného materiálu nežádoucí přísady. Právě optimální volba materiálu tuto chybu významně snižuje. Deklarované hodnoty (1 nm) nachází velké uplatnění ve výrobě léků, které mají vyšší účinnost díky lepšímu vstřebávání a nižší množství nežádoucích účinků. V této bakalářské práci byl použit planetový kuličkový mlýnek od firmy Fritsch, viz Obrázek 2-18. Přístroj je zkonstruován se zdvojenou ochranou proti úniku nanočástic z pracovního prostoru. První ochranou je uzavíratelný pracovní válec a druhou ochranou je segmentový kryt pracovního prostoru nad pracovním válcem. [24]



Obrázek 2-18: Planetový kuličkový mlýnek

2.4 Zdravotní rizika nanočástic a mikročástic

Zdravotní rizika nanočástic spočívají především v jejich velikosti. Tyto částice jsou natolik malé, že mohou pronikat hmotou a buněčnými stěnami. Největší riziko je vnímáno v tom, že není odzkoušené, jak budou částice reagovat na horní a dolní cesty dýchací, kde hrozí, že mohou ovlivňovat vlastnosti plicních sklípků a buněčných činností, tak jak se to historicky ověřilo při použití azbestových vláken.

Kompaktní azbestový materiál není pro uživatele, žádným velkým rizikem, ale když dojde k jeho rozkladu, začnou velmi malá vlákna azbestu působit na tkáň plic a vedou k rakovinnému bujení.

Azbest z hlediska materiálového složení není karcinogenní, ale ze strukturního hlediska je pro lidský či jiný organismus velice nebezpečný. K rakovinnému bujení či jiným nemocem dochází tehdy, když se vlákno azbestu usadí v plicní tkáni. Přirozená obranná vlastnost našeho těla je vlákno azbestu rozložit a vstřebat. Pomocí obranných mechanismů jako jsou makrofágy, lyzozomální enzymy a cytokiny³.

Podobná rizika mají veškeré malé částice, které se do lidského těla dostávají a nedochází u nich k přirozenému rozpadu. Proto bychom měli k tomuto problému přistupovat mimořádně zodpovědně. Člověk během celého dne nadýchá cca 20 m³ vzduchu. Obvyklé znečištění vzduchu bývá 20 - 30 µg/m³. Množství vdechnutých částic prachu apod. je tedy 0,6 - 0,9 mg/den. Takto je znečištěný běžný vzduch v obydlích, škole apod. nikoliv v laboratořích či provozech. Částičky větší než 5 nm se ve člověku ukládají, konkrétně v plicních sklípcích. Paradoxně je odstranění malých částic pomalejší než odstranění částic větších. Mnoho drobných částic se z plicních sklípků přemísťuje do lymfatických uzlin a také do krve. Počet atomů na povrchu těchto drobných částic je řádově vyšší než počet atomů uvnitř. Díky této velké měrné ploše mají tyto drobné částičky větší oxidační způsobilost, tím jsou pro člověka nebezpečné. Podporují záněty apod. Ač se dnes ví o vlastnostech atomů mnoho, tak se o jejich seskupení o velikostech nanočástic ví velice málo.[28]

³ Makrofágy - buňky pohlcující cizorodé částice [25], lyzozomální enzymy - jsou enzymy, které slouží k rozkladu organických látek [26], cytokiny - jsou malé signální proteiny, které se účastní při odpovědi imunitního systému [27]

3 Experimentální část

V experimentální části budou popsány dvě odlišné metody měření částic, určených k užití v nanokompositech. Tyto měřicí metody jsou odlišné zejména svou přesností a také časovou náročností, celkově i druhem konečných výsledků, což může být faktor ovlivňující výběr vhodných částic do nanokompositů.

Při výběru nanočástic a mikročástic do nanokomositů má rozhodující vliv především jejich tvar, objem a rozměry. Proto je důležité mít tyto faktory řádně naměřené a identifikované.

K měření částic byla použita dvě zařízení se dvěma principy měřících metod. Tyto přístroje byly využity v laboratořích TUL v rámci Fakulty textilní.

Výsledky měření jsou ekvivalentním průměrem hodnot naměřených jak v dynamickém rozptylu světla, tak v obrazové analýze. Důvodem je jednoznačnější možnost porovnání výsledků.

3.1 Popis použitých materiálů

Následující Tabulka 1 znázorňuje přehled materiálů použitých při měření a jejich stručný popis.

Tabulka 1: Přehled měřených vzorků

Vzorek	Český název	Vlastnosti částic	Výrobce	Barva
Carbiso	Carbiso	Dlouhé částice	ELG Carbon Fiber	Sytě černá
Milled Carbiso	Mleté Carbiso	Válečkovité částice	ELG Carbon Fiber	Sytě černá
Fly ash	Popílek	Velice jemné částice	SILO Transport-Plzeň	Světle šedá
Graphite	Grafit	Šupinovitě částice	Sigma Aldrich	Tmavě hnědá/černá
Basalt	Bazalt	Jemné mazlavé částice	VEBA-Broumov	Tmavě béžová
ACP-Activated carbon particles	Vlastnosti aktivovaného uhlíku	Částičky s ostrými hranami	ELG Carbon Fiber	Černá

3.1.1 Carbiso

Carbiso je obchodní název pro recyklovaná uhlíková vlákna vyrobená firmou ELG CarbonFiber.

Vzorek je ve formě krátkých kusů uhlíkových vláken. Technologie výroby takto krátkých kusů je odsekávání z uhlíkového filamentu. Složení uhlíkových vláken je z 99% uhlík, značící se v periodické tabulce prvků C. Uhlík má molární hmotnost 12,01 g/mol.

Tato sekaná vlákna byla zakoupena již hotová od firmy SIGMA-Aldrich, která garantuje následující hodnoty[29]:

- Průměry vláken 7 μm
- Hustota vláken 1800 kg/m³
- Délka vláken je udávána jako 6 – 12 mm s přesností $\pm 1\text{mm}$
- Tento materiál je prodáván v balení po 15 kg

3.1.2 Carbiso milled

Carbiso Milled Fibre je obchodní název pro recyklovaná mletá uhlíková vlákna, která jsou vyrobená firmou ELG Carbon Fiber stejně jako Carbiso, viz kapitola 3.1.1. Vzorek je ve formě mikro a nano částic, které vznikly díky namletí materiálu Carbiso. Tyto částice se využívají v nano kompozitech. Jedna z jejich výhod je elektrická a tepelná vodivost, která se v odvětví nano kompozitů může využít. Tato sekaná vlákna byla zakoupena již jako hotová od firmy SIGMA-Aldrich, která garantuje následující hodnoty[30]:

- Obsah čistě uhlíkových složek > 95 %
- Průměr použitého vlákna 7 μm
- Délka vlákna 80 až 100 μm
- Objemová hustota 400 g/l
- Kovové nečistoty <0.5g/1000g
- Tento materiál je prodáván v balení po 17,5 kg

3.1.3 Graphite

Použitý Graphite byl vyroben firmou Sigma Aldrich. Grafit (viz **Error! Reference source not found.**) je jednou z forem výskytu uhlíku (C) s molární hmotností 12,01 g/mol. Má formu tmavě šedého až černého prášku o velikosti částic 20 μm a méně. Struktura Grafitu je složena z mřížek ve vrstvách kolmých na tenkou nesoudržnou vazbu. Dochází tam k tzv. bazálním vrstvám (viz **Error! Reference source not found.**). Jde o jeden z nejstabilnějších alotropů⁴ uhlíku za běžných podmínek a jediný elektrický vodič, který není z kovu. Hustota Grafitu je 2,2 g/cm³, youngův modul pružnosti 180 GPa. Pevnost v tlaku je 650 MPa, pevnost v ohybu 400 MPa a pevnost v tahu 150 MPa. Při pokojové teplotě cca 24 °C je tento minerál křehký.[31]

3.1.4 Fly ash

Fly ash, českým názvem popílek, je materiál světle šedohnědé barvy s hustotou 2 g/cm³. Tento materiál byl vyroben firmou SILO-Transport v Plzni. Jeho hlavní složky jsou křemen, oxid hlinitý (dohromady více než 70 %) a stopy dalších oxidů kovů.

Zakoupený materiál byl dále zpracováván v laboratořích Katedry materiálového inženýrství Fakulty textilní na TUL. Tento materiál byl mletý pomocí planetového kuličkového mlýnku Pulverisette 7 od firmy Fritsch po dobu 30 minut. Mlecí kuličky byly vybrány ze slinutého Korundu a byly velké o průměru 10mm. Materiál kuliček byl zvolen pro svou větší tvrdost než popílek. Rychlost planetového kuličkového mlýnku byla 850 ot / min.[32]

3.1.5 Basalt

Krátká čedičová vlákna byla vyrobena firmou Basaltex sídlící v Šumperku. Uvedená čedičová vlákna se skládají z 9–12 % z SiO₂, 17,2 % z Al₂O₃, 8,6 % z CaO, 5,2 % z MgO, < 5 % z Fe₂O₃, < 5 % z Na₂O a <1 % z K₂O, TiO₂. Lze tedy říci, že mezi nejvíce zastoupené chemické prvky v bazaltových vláknech patří oxid křemičitý, oxid hlinitý a oxid vápenatý. Tato vlákna mají následující vlastnosti:[33]

⁴ Alotrop-je vlastnost u vybraných prvků, které jsou schopny výskytu ve dvou či více strukturně rozdílných modifikacích[34]

- Hustota vláken $2,9 \text{ g/cm}^3$
- Modul pružnosti 100 GPa
- Pevnost v tahu 1850 - 2150 MPa
- Pevnost v tlaku 300 MPa

3.1.6 ACP

Activated carbon Particles s českým překladem aktivované uhlíkové částice byly vyrobeny firmou Desotec. Tento produkt má porézní strukturu, která má velký měrný povrch. Chemickou strukturu aktivních látek uhlíkových částic lze definovat jako surovou formu grafitu s nahodilou amorfni strukturou, která je vysoce porézní. Póry jsou o velikostech od molekulárních rozměrů až po dutiny o velikostech mikrometrů. Hlavní vlastnost je adsorpční schopnost, při které dochází k přilnutí molekul vody či vzduchu k povrchu pevné látky. ACP má měrný vnitřní povrch $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, což se vysloveně nabízí k adsorpci.

Možné využití[35]:

- Jako adsorpční prvek ve vodě odstraňující zápach, chuť a mikro částice obsažené ve vodě např. pesticidy.
- Používáno také pro dechloraci a deozonaci.

3.2 Metody měření

3.2.1 Dynamický rozptyl světla

Měření na základě dynamického rozptylu světla bylo provedeno pomocí přístroje HORIBA LA-920, (viz Obrázek 3-1), na Fakultě textilní TUL.

Měření bylo provedeno v následujících krocích.

- a) Zapnutí počítače a náležitého softwaru.
- b) Zapnutí přístroje Horiba LA-920.
- c) Zavedení hadice vyústějící z měřicí komory do odpadu.
- d) Pročištění měřicí nádoby u přístroje pomocí čisté destilované vody.
- e) Převedení potřebného množství destilované vody pro měření do nálevky.

- f) Kalibrace přístroje.
- g) Nasypání zkoumaného vzorku pomocí laboratorní lžičky do nálevky u přístroje.
- h) Zředění měřeného vzorku destilovanou vodou.
- i) Spuštění automatického rozmíchání vzorku pomocí vestavěného míchadla.
- j) Dispergace případných shluků pomocí ultrazvuku po dobu cca 2 x 30 s.
- k) Spuštění samotného procesu měření, při kterém dojde k prosvěcování částic laserem.
- l) Vygenerování výsledků z měření ve formě grafu a statisticky významných hodnot. Z jednoho měření vzniklo 85 statisticky významných hodnot.
- m) Vyčištění přístroje pro další měření, tj. prolití přístroje dostatečným množstvím destilované vody skrze nálevku.



Obrázek 3-1: Horiba LA-920 se stolním počítačem

3.2.2 Obrazová analýza

Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu byly vyfoceny v laboratoři Fakulty textilní na TUL Ing. Janou Grabmüllerovou. Pro tyto snímky bylo použito urychlovací napětí o intenzitě 30 kV v různých rozlišeních a zvětšeních.

Postup zpracování výsledků ze SEM se provádělo pomocí softwaru NIS-Elements.

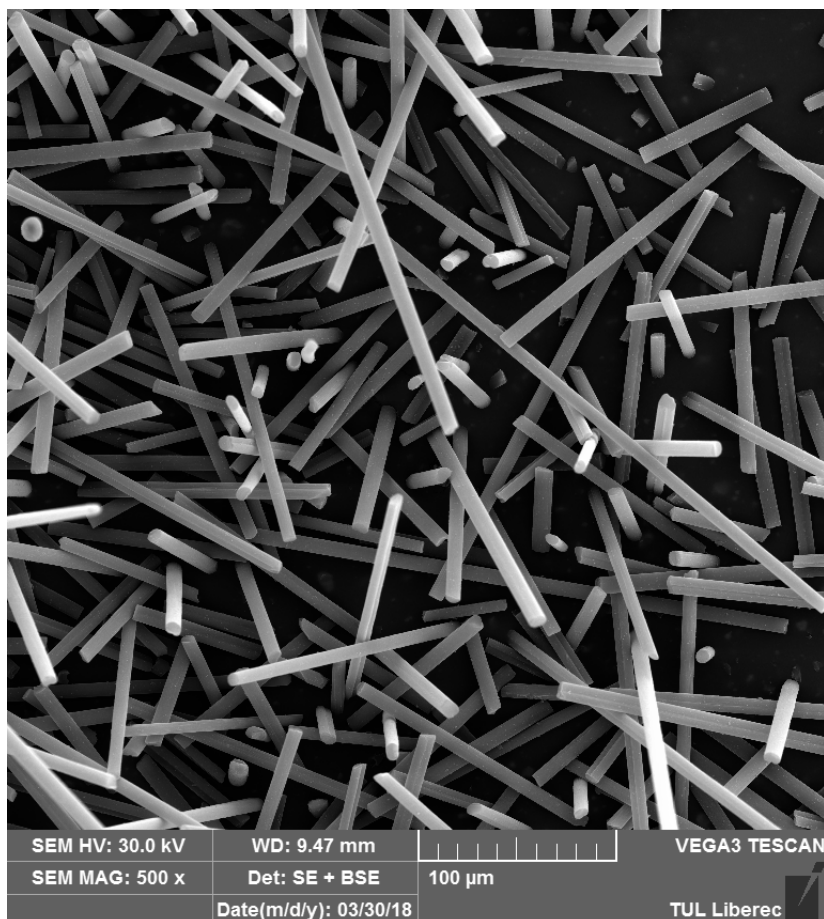
Popis měření pomocí softwaru NIS-Elements je popsán následujícími kroky.

- a) Zapnutí PC a otevření programu NIS-Elements.
- b) Kalibrace měřítka v programu na základě měřítka na snímku ze SEM.
- c) Kontrola měřítka dle funkce vzdálenost.
- d) Zvolení funkce Area.
- e) Zvolení hodnot - obvod, obsah a ekvivalentní průměr
- f) Obkreslování částic – ostup od větších částic po menší.
- g) Vygenerování výsledků z označených částic.
- h) Exportování dat do excelu a uložení.
- i) Statistické zpracování naměřených dat.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Carbiso

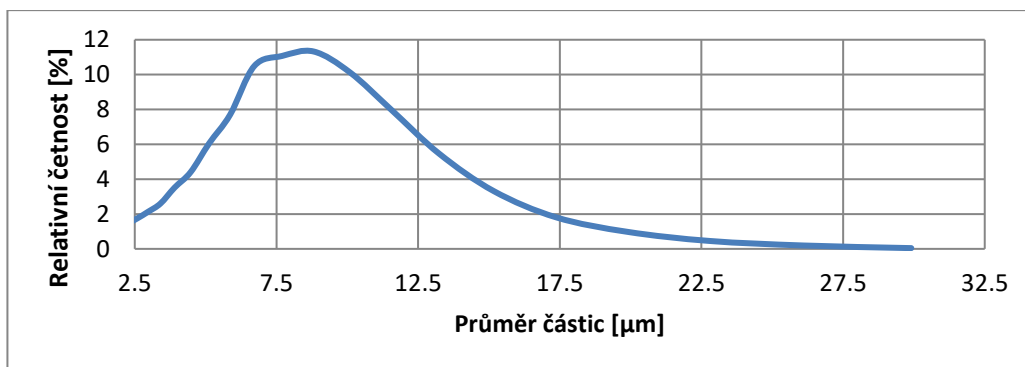
Na Obrázek 4-1 je snímek částic prvního zkoumaného vzorku - Carbiso. Tyto částice jsou dlouhé a mají válcovitý tvar, což výrazně ovlivňuje výsledky měření.



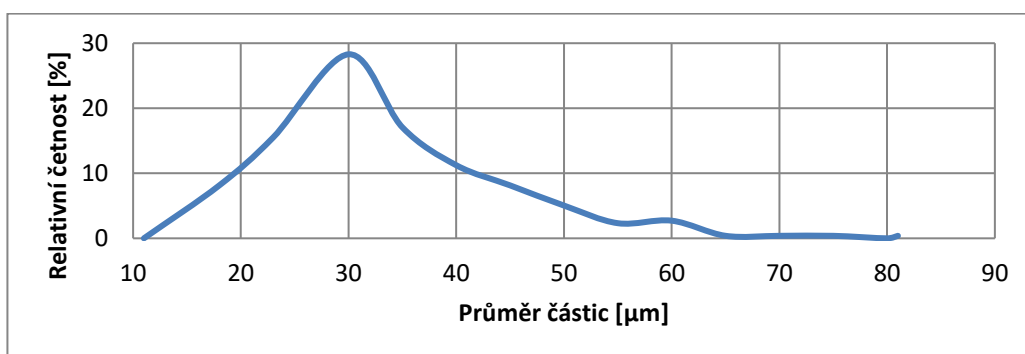
Obrázek 4-1: Snímek vzorku Carbiso

Obrázek 4-2 znázorňuje výsledky měření průměru částic metodou dynamického rozptylu světla. Ukazuje se, že nejčastější průměr částic se pohybuje v rozmezí 7,5 – 12,5 µm (cca 8,8 µm).

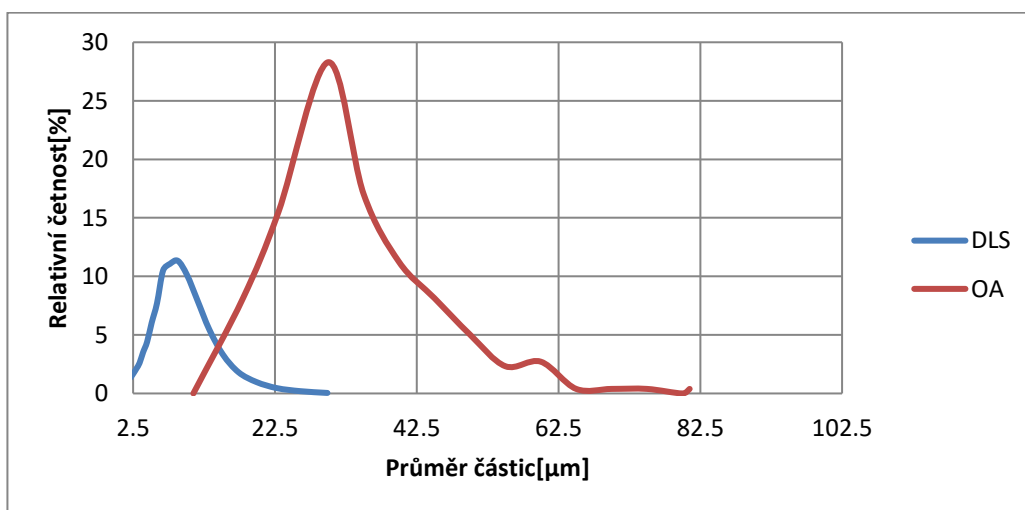
Následující Obrázek 4-3 ukazuje výsledky naměřené metodou obrazové analýzy. Podle této metody je nejčastějším průměrem hodnota 30 µm. Porovnání výsledků obou metod měření ukazuje Obrázek 4. Porovnání statistických výsledků lze vidět v Tabulka 2.



Obrázek 4-2: Graf výsledků měření vzorku Carbiso z DLS



Obrázek 4-3: Graf výsledků měření vzorku Carbiso z obrazové analýzy



Obrázek 4: Graf porovnání výsledků měření vzorku Carbisa metodami DLS a OA

Tabulka 2: Statistické výpočty z měření vzorku Carbiso pomocí DLS a OA

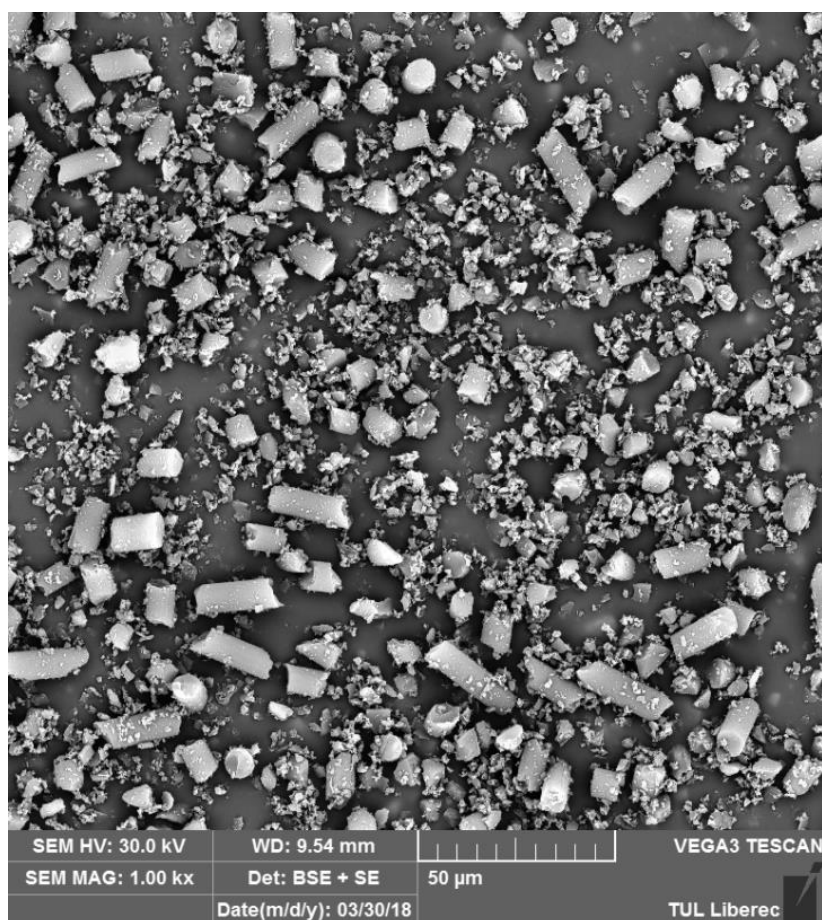
	Směrodatná odchylka	Střední hodnota	Variační koeficient	95% interval spolehlivosti	
DLS	7,082	6,603	107,257	5,111	8,095
OA	11,294	31,271	36,117	29,892	32,649

Uvedené výsledky měření průměru částic Carbisa vykazují výrazné rozdíly; difference je přibližně 20 μm . Lze říci, že obrazová analýza je v tomto případě přesnější, protože zohledňuje průměr tvaru původní částice.

Naproti tomu výsledky z dynamického rozptylu světla mohly být právě kvůli tvaru částice výrazně zkresleny. Tato metoda totiž vychází z toho, že všechny částice jsou kulovitěho tvaru, přičemž platí, že čím větší částice, tím menší frekvence pohybu. V případě Carbisa však nejde o kulovité částice, ale o válečkovité. Jeho částice vydají díky své délce více signálů, které daný přístroj zaznamená a vyhodnotí jako vyšší frekvenci pohybu částic. Z tohoto důvodu jsou částice následně zhodnoceny jako velmi malé, a proto jsou tedy výsledky měření tak odchylné od výsledků z obrazové analýzy. Na základě uvedených výsledků můžeme říci, že nejvyšší frekvence pohybu mají malé částice kulovitěho tvaru a dlouhé částice válcovitěho tvaru.

4.2 Carbiso milled

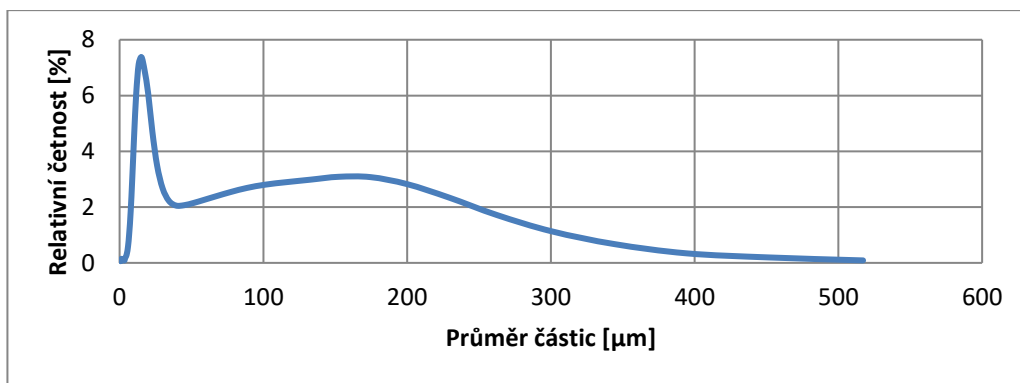
Na Obrázek 4-5 vidíme snímek dalšího měřeného vzorku, tedy mletého Carbisa. Částice Carbisa jsou zde z velké části namleté, mají tedy velmi nepravidelné tvary.



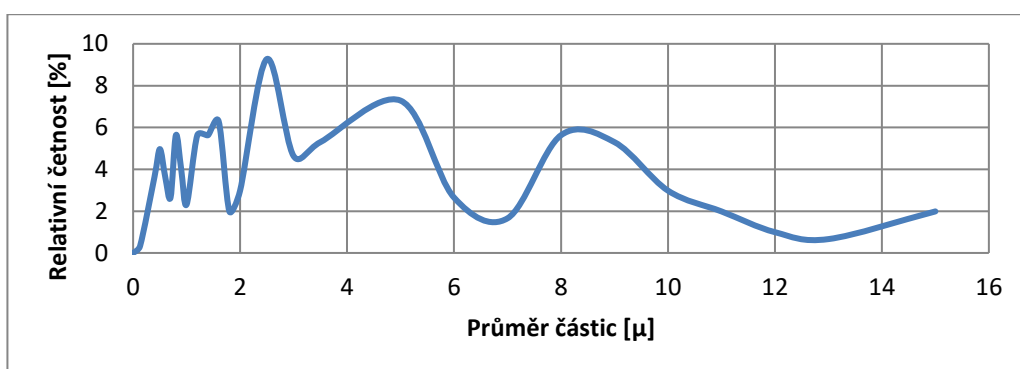
Obrázek 4-5: Snímek vzorku milled Carbiso

Obrázek 4-6 znázorňuje výsledky měření průměru částic mletého Carbisa metodou dynamického rozptylu světla. Výsledky ukazují, že částice mají nejčastěji průměr přibližně 15 μm . Zároveň se však vyskytují velké rozdíly v průměru částic, rozmezí je 0,8 – 517 μm .

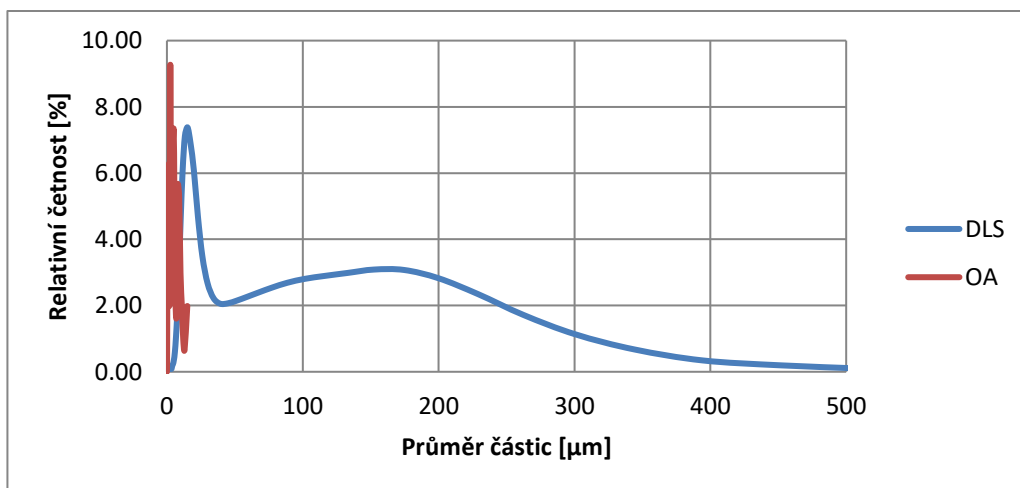
Obrázek 4-7 znázorňuje výsledky měření téhož vzorku obrazovou analýzou. Zde vidíme, že nejčastější průměr částic je přibližně 2,5 μm , avšak poměrně často se vyskytují i částice jiných velikostí. Rozmezí průměru částic je přibližně 0,1 – 15 μm . Porovnání výsledků obou metod měření znázorňuje Obrázek 8. Porovnání statistických výsledků je v Tabulka 3.



Obrázek 4-6: Graf výsledků měření vzorku milled Carbiso z DLS



Obrázek 4-7: Graf výsledků měření vzorku milled Carbiso z obrazové analýzy



Obrázek 8: Graf porovnání výsledků měření vzorku milled Carbiso metodami DLS a OA

Tabulka 3: Statistické výpočty z měření vzorku milled Carbiso pomocí DLS a OA

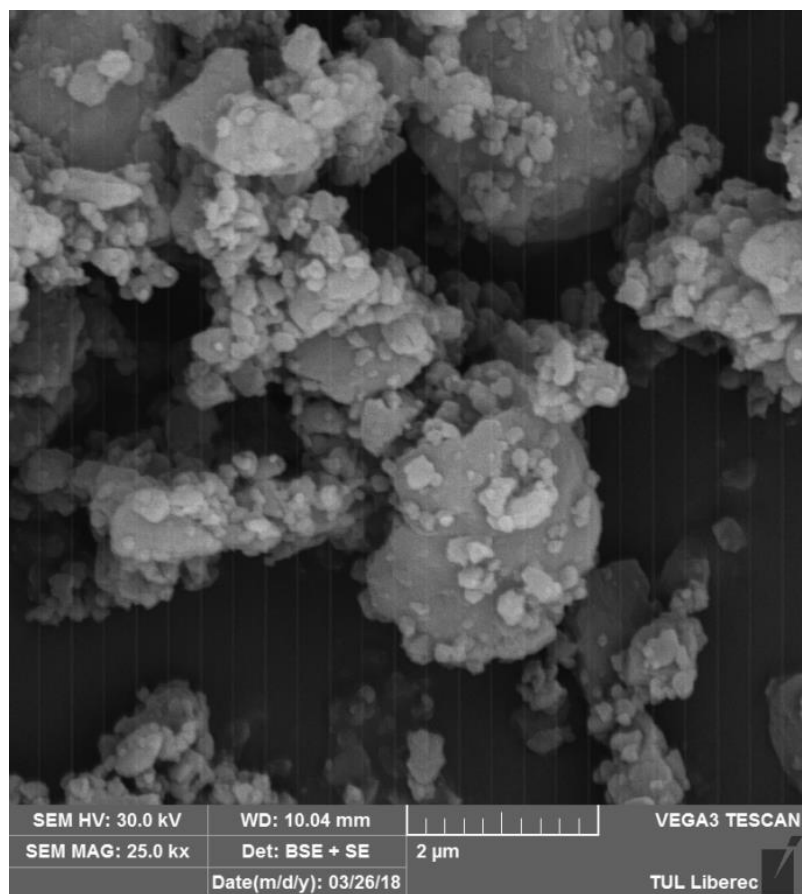
	Směrodatná odchylka	Střední hodnota	Variační koeficient	95% interval spolehlivosti	
DLS	112,882	77,518	145,619	58,138	96,938
OA	3,364	3,406	98,770	3,026	3,785

V případě mletého Carbisa jsou rozdíly mezi výsledky získanými danými metodami poměrně významné, v nejčtetnější hodnotě jde o rozdíl 12,5 μm , v největším průměru částice i o 502 μm . Stejně jako u předchozího případu Carbisa se jeví i zde obrazová analýza jako přesnější, protože z grafu lze pozorovat rozrůzněnost četností v závislosti na velikostech namletých částic. Významnou roli při tom mohla hrát měřící osoba a její zaměření na vybrané konkrétní částice.

Zaměříme-li se na výsledky metody dynamického rozptylu světla, zjišťujeme, že nejčtetnější hodnota odpovídá největší hodnotě u obrazové analýzy. Kromě toho lze říci, že četnost se od určité hodnoty průměru postupně snižuje, což neodpovídá výsledkům obrazové analýzy. Zároveň se zdá jako zkreslená i největší naměřená hodnota průměru. Důvodem rozdílnosti výsledků získaných touto metodou může být opět nepravidelnost tvarů namletých částic (viz kap. 4.1 Carbiso), ale i možnost, že v použité části vzorku se nacházelo více větších (tedy pouze částečně namletých) částic v porovnání se vzorkem použitým pro obrazovou analýzu.

4.3 Fly ash

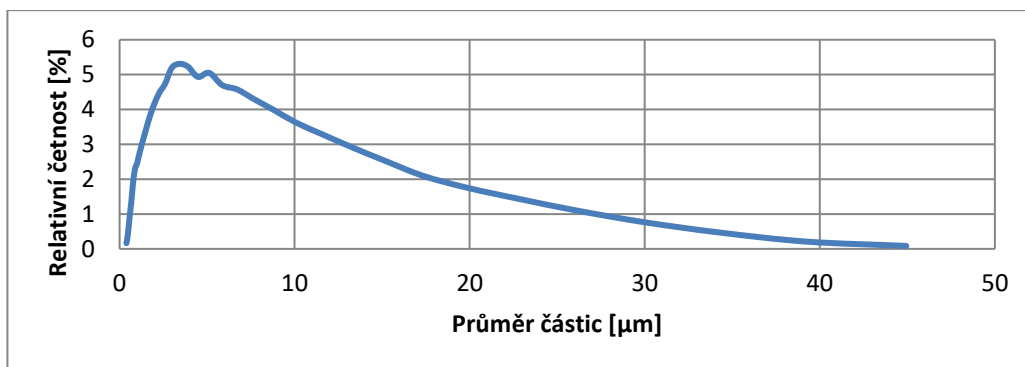
Na Obrázek 4-9 vidíme snímek vzorku fly ash, tedy popílku. Jeho částice mají zaoblené tvary, které jsou však velmi nepravidelné a mají různé velikosti.



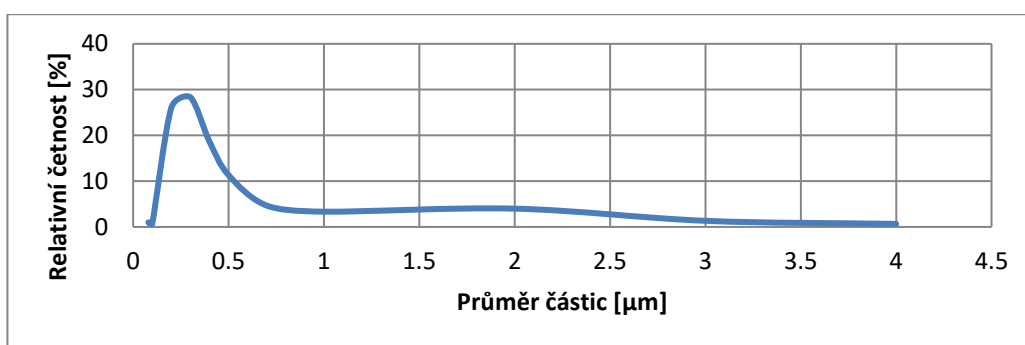
Obrázek 4-9: Snímek vzorku fly ash (popílek)

Obrázek 4-10 ukazuje výsledky měření vzorku metodou dynamického rozptylu světla. Dle údajů v grafu se ve vzorku nachází převážně malé částice o průměru v rozmezí 0 – 10 μm (konkrétněji 3 – 5,1 μm s největší četností v hodnotě průměru 3,4 μm), přičemž s větším průměrem klesá četnost částic.

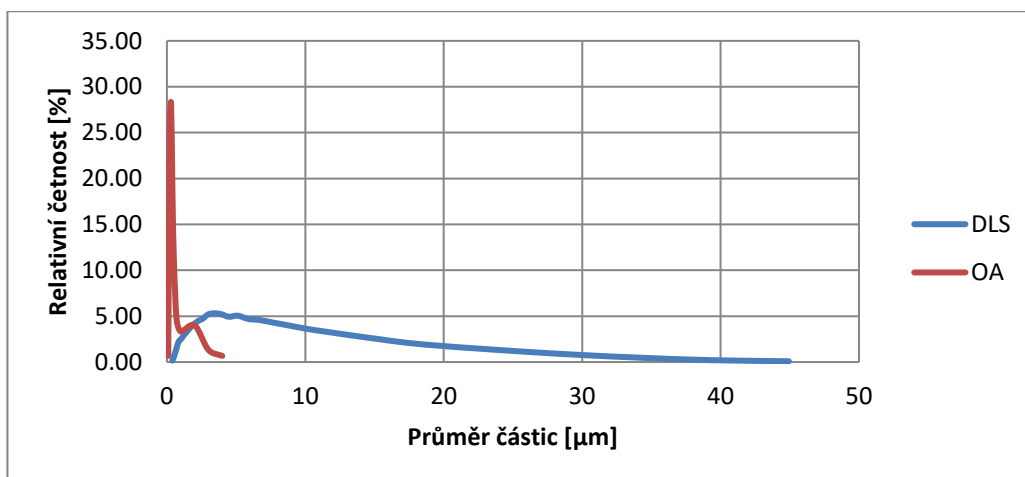
Na Obrázek 4-11 můžeme pozorovat výsledky měření vzorku popílku metodou obrazové analýzy, která vykazuje podobné tendence, avšak podle které je nejvíce částic o průměru cca 0,3 μm. Porovnání výsledků obou metod měření (viz Obrázek 12). Porovnání statistických výsledků (viz Tabulka 4)



Obrázek 4-10: Graf výsledků měření vzorku fly ash z DLS



Obrázek 4-11: Graf výsledků měření vzorku fly ash z obrazové analýzy



Obrázek 12: Graf porovnání výsledků měření vzorku fly ash metodami DLS a OA

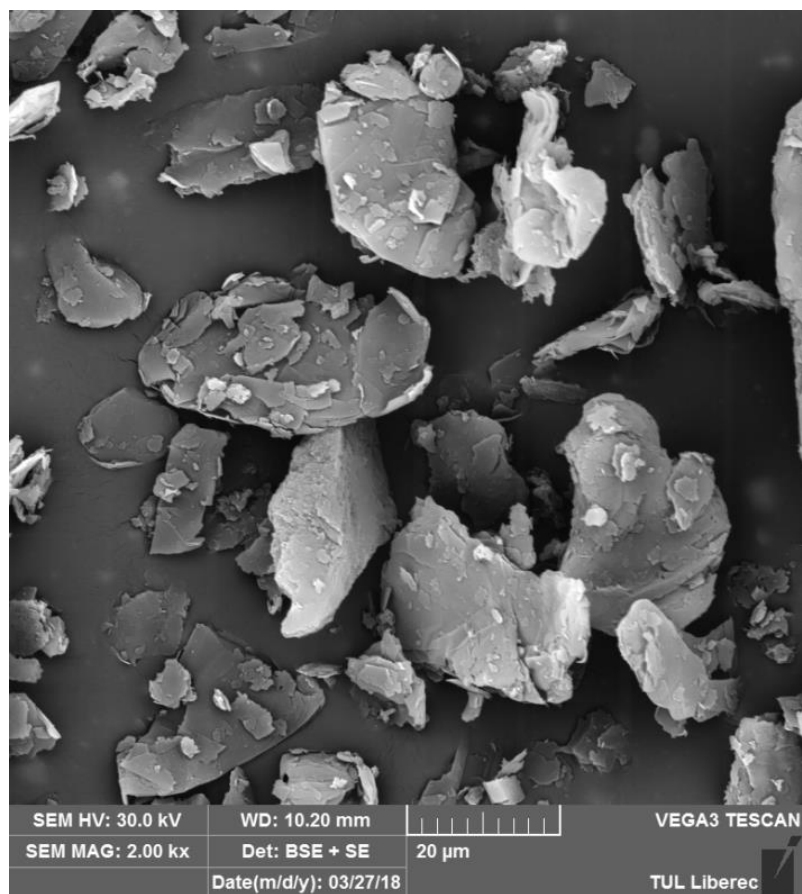
Tabulka 4: Statistické výpočty z měření vzorku fly ash pomocí DLS a OA

	Směrodatná odchylka	Střední hodnota	Variační koeficient	95% interval spolehlivosti	
DLS	9,569	7,605	125,836	5,696	9,513
OA	0,411	0,393	104,530	0,347	0,440

Porovnáme-li výsledky měření tohoto vzorku různými metodami, zjistíme, že rozdíl v nejčtetnější hodnotě je malý, asi 3,1 μm . Důvodem je zřejmě fakt, že většina částic vzorku popílku je malá a oblá, proto ani vytváření ekvivalentního průměru (u obou metod) dané hodnoty výrazně nezkreslilo. To by vysvětlovalo i nárůst rozdílů ve výsledcích měření u větších částic, kde se výsledky obou metod odlišují až o 41 μm (v největší hodnotě průměru). Tyto difference však mohou být způsobené i lidským faktorem nebo nejednoznačností obrazové analýzy v tom smyslu, že OA zachycuje částice pouze z jednoho pohledu, což může vést ke zkreslení tvaru částice a jejich rozměrů.

4.4 Graphite

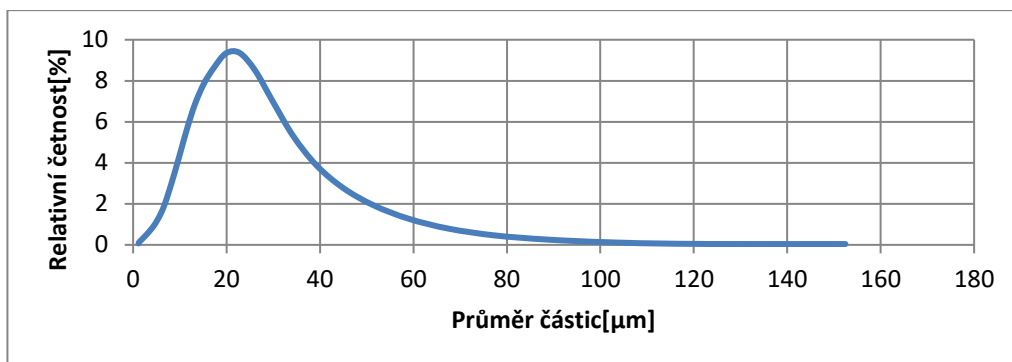
Na Obrázek 4-13 je znázorněn snímek grafitu. Velikosti jeho částic jsou různé, mají však většinou destičkovitý tvar.



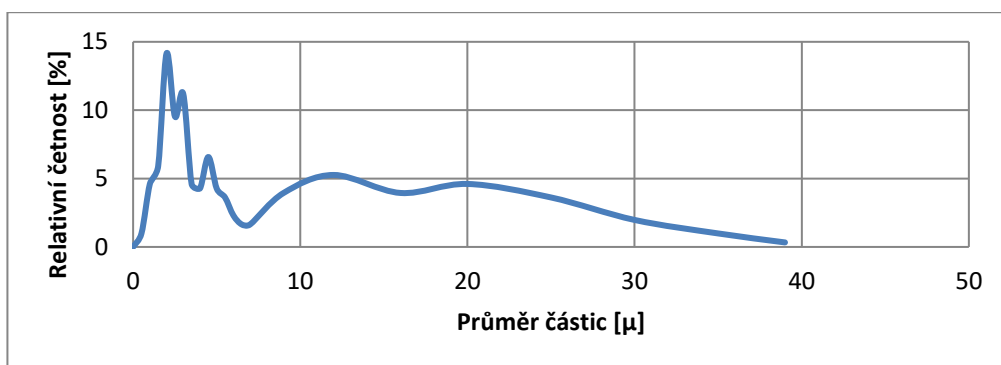
Obrázek 4-13: Snímek vzorku grafitu

Obrázek 4-14 ukazuje, že dle metody dynamického rozptylu světla má většina částic průměr v rozmezí 0 – 50 μm, konkrétně asi 20 μm. Částice o větším průměru jsou zastoupeny malým množstvím.

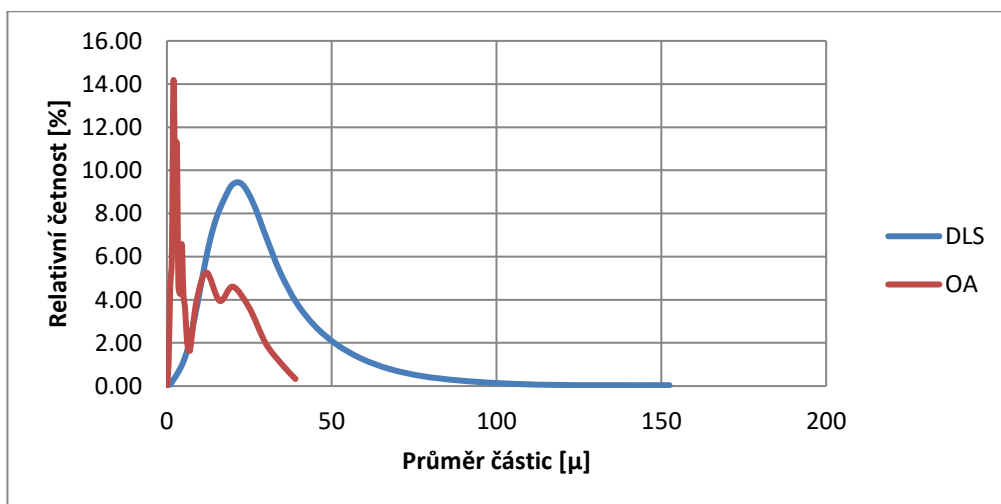
Na Obrázek 4-15 vidíme výsledky měření pomocí obrazové analýzy. Zde se ukazuje, že nejvíce částic má průměr pouhé asi 2 μm. Naprostá většina naměřených hodnot (průměrů částic) se tedy nachází v rozmezí 0–10 μm. Ostatní hodnoty mají výrazně nižší četnost. Porovnání výsledků obou metod měření je ukázáno na Obrázek 16, porovnání statistických výsledků v Tabulka 5.



Obrázek 4-14: Graf výsledků měření vzorku grafitu z DLS



Obrázek 4-15: Graf výsledků měření vzorku graphitu z obrazové analýzy



Obrázek 16: Graf porovnání výsledků měření vzorku graphite metodami DLS a OA

Tabulka 5: Statistické výpočty z měření vzorku graphite pomocí DLS a OA

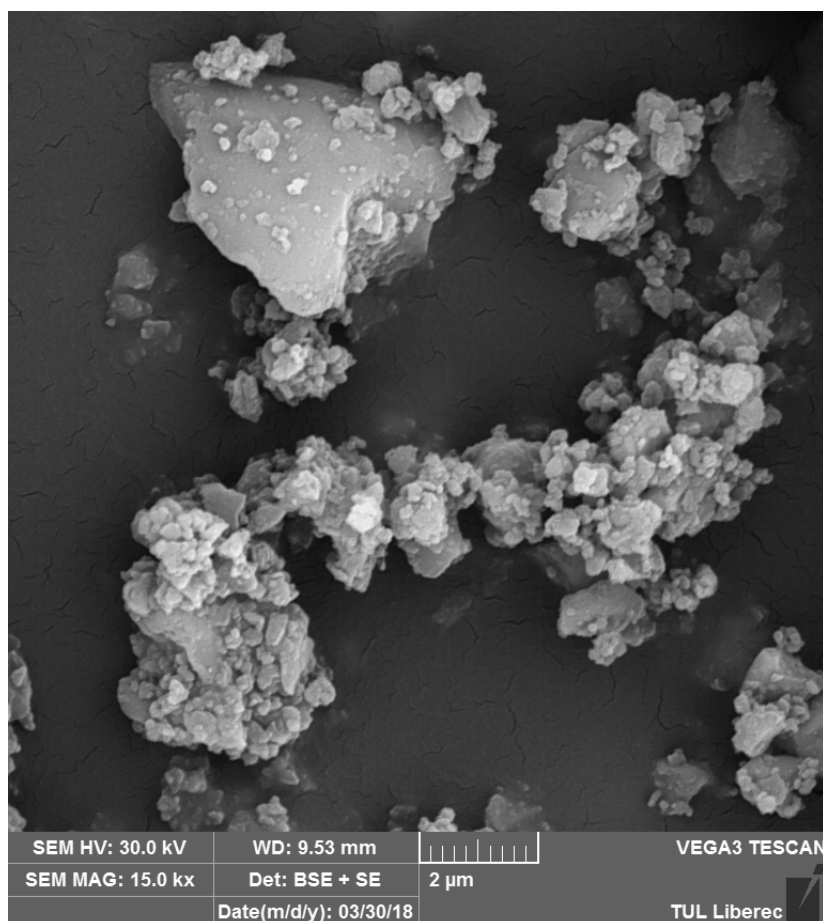
	Směrodatná odchylka	Střední hodnota	Variační koeficient	95% interval spolehlivosti	
DLS	32,095	26,200	122,498	19,895	32,505
OA	6,923	6,248	110,812	5,464	7,031

Mezi výsledky měření uvedenými metodami lze pozorovat nemalé rozdíly, a to asi o 18 μm v nejčtetnější hodnotě. Opět platí, že výsledky metody dynamického rozptylu světla mohou být výrazně zkreslené v důsledku destičkovitého tvaru částic grafitu.

Ani metoda obrazové analýzy však nemusí být úplně přesná, protože její výsledky ovlivňuje osoba provádějící měření, která tedy i vybírá měřené částice. Zároveň je třeba dodat, že četnost různých velikostí částic se může u obou vzorků lišit.

4.5 Basalt

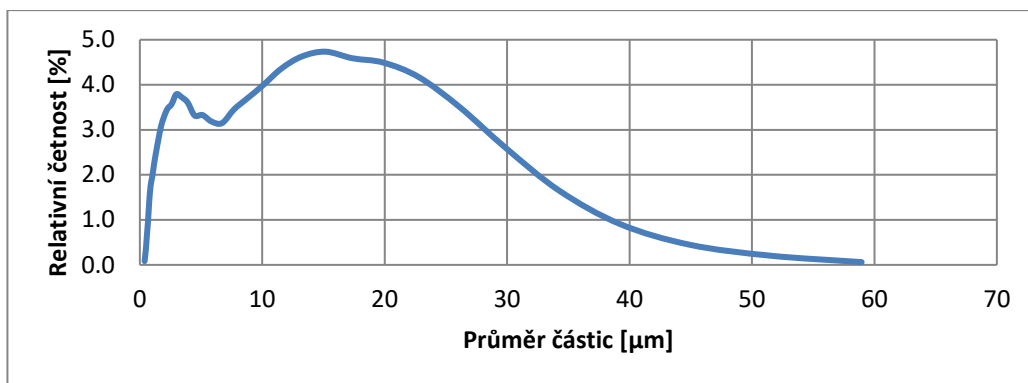
Na Obrázek 4-17 vidíme snímek dalšího měřeného vzorku, a to bazaltu. Částice bazaltu se jeví jako nepravidelné a různě velké.



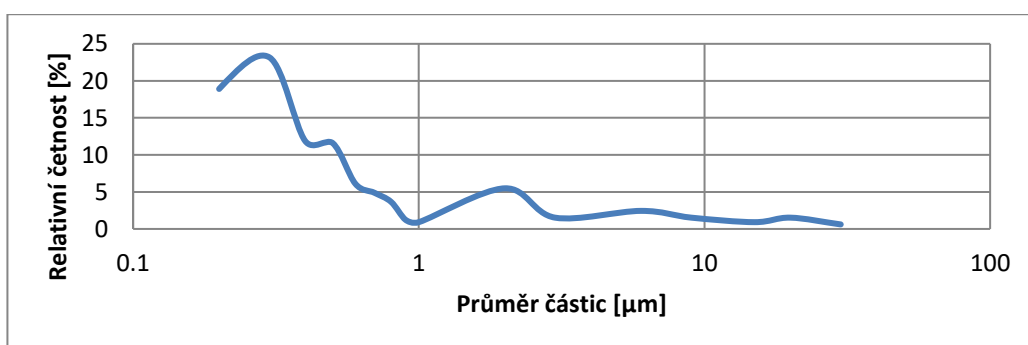
Obrázek 4-17: Snímek vzorku bazaltu

Obrázek 4-18 znázorňuje výsledky měření pomocí dynamického rozptylu světla. Dozvídáme se, že nejvíce částic má průměr v rozmezí 10 – 20 μm , přičemž nejvyšší četnost má průměr částic o hodnotě cca 15 μm . Ostatní částice jsou o průměru asi 0,4 – 59 μm .

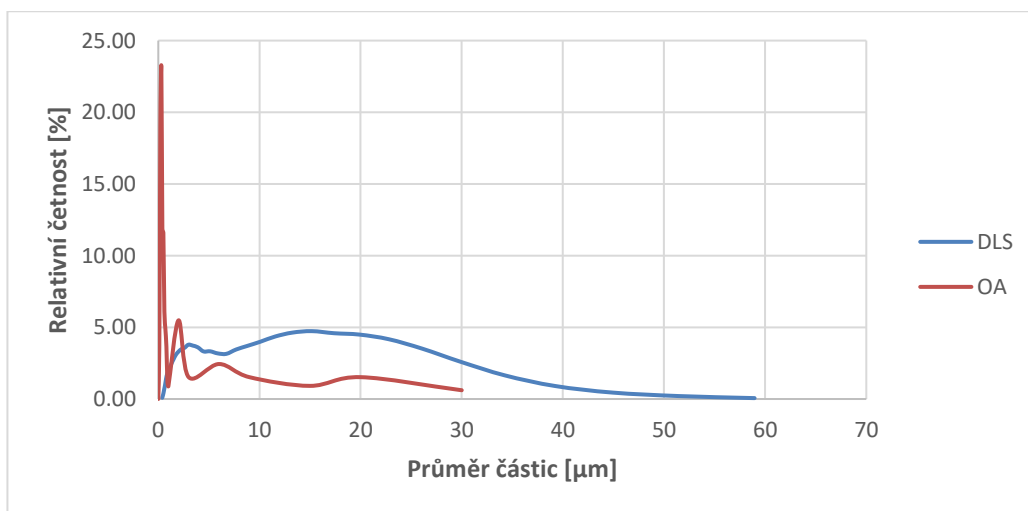
Na Obrázek 4-19 je graf s výsledky měření obrazovou analýzou. Ukazuje, že největší četnosti je dosaženo na hodnotě průměru asi 0,3 μm . Ostatní částice mají průměr v rozmezí 0,1 – 30 μm . Porovnání výsledků obou metod měření je znázorněno na Obrázek 20, porovnání statistických výsledků v Tabulka 6.



Obrázek 4-18: Graf výsledků měření vzorku basaltu z DLS



Obrázek 4-19: Graf výsledků měření vzorku basaltu z obrazové analýzy



Obrázek 20: Graf porovnání výsledků měření vzorku basalt metodami DLS a OA

Tabulka 6: Statistické výpočty z měření vzorku basalt pomocí DLS a OA

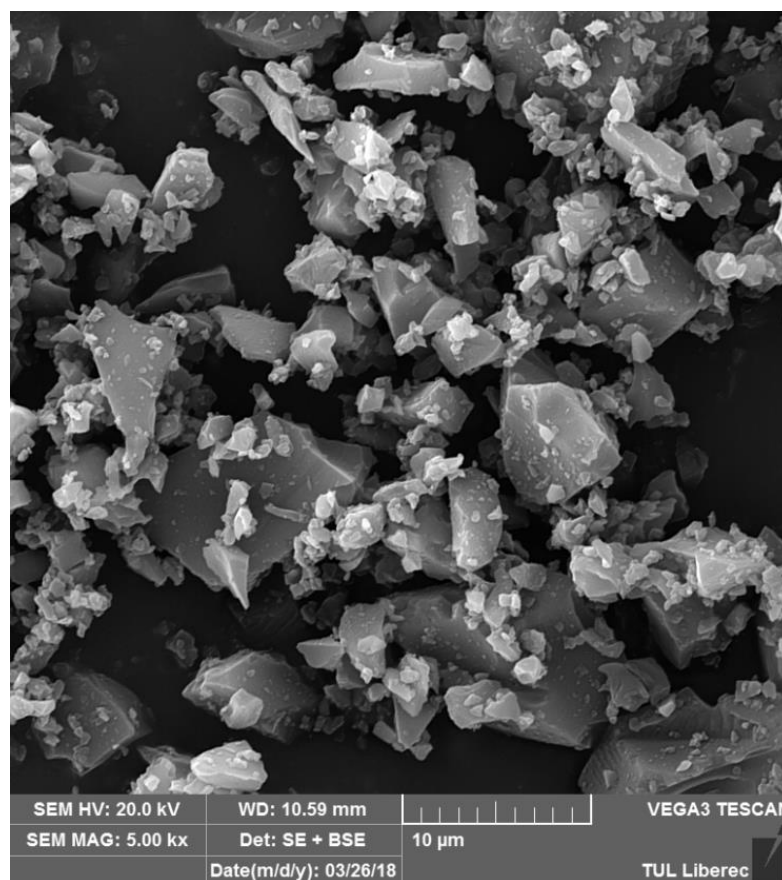
	Směrodatná odchylka	Střední hodnota	Variační koeficient	95% interval spolehlivosti	
DLS	14,283	11,733	121,733	9,006	14,460
OA	3,1567	1,157	272,845	0,815	1,499

Ukázalo se, že výsledky měření jsou v tomto případě velmi rozdílné a že mezi nejčtetnějšími hodnotami průměru částic dosahuje rozdíl hodnoty 14,7 μm .

Na základě Obrázek 4-17: Snímek vzorku basaltu, kde vidíme tvary bazaltu, se můžeme domnívat, že pouze tvar částic by nezpůsobil tak velké rozdíly ve výsledcích měření (viz kap. 4.3: Fly ash). Jejich možnou příčinou může být zkreslení výsledků z obrazové analýzy. Jako důvod lze označit tedy lidský faktor a nejednoznačnost obrazové analýzy (kvůli zachycení částice pouze z jednoho úhlu pohledu a následnému zkreslení jejích rozměrů). Nepravidelný tvar částic mohl poté rozdílnosti ve výsledcích měření ještě prohloubit.

4.6 ACP

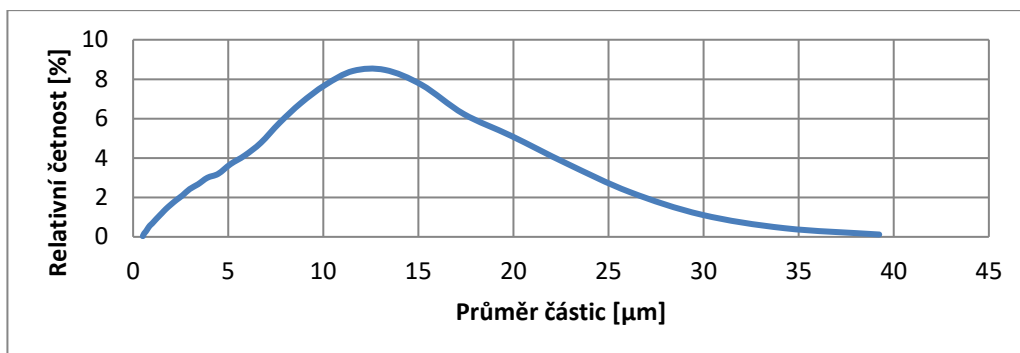
Na Obrázek 4-21 se nachází snímek posledního zkoumaného vzorku - ACP. V tomto případě jde o nepravidelné různě velké částice s ostrými hranami.



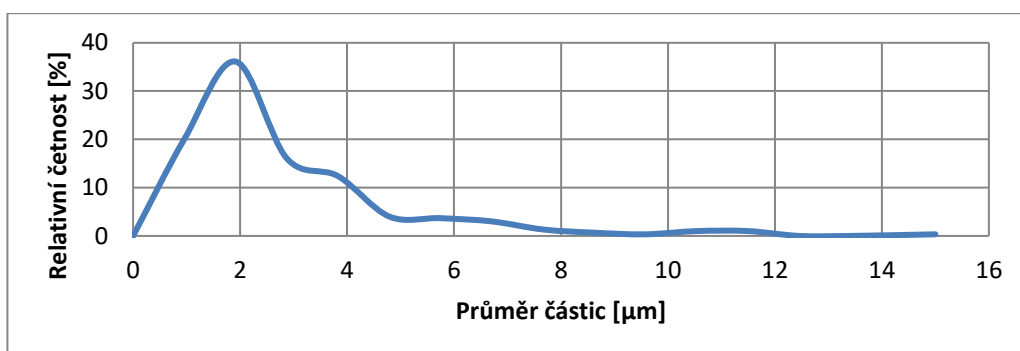
Obrázek 4-21: Snímek vzorku ACP

Na Obrázek 4-22 nalezneme výsledky měření dynamickým rozptylem světla. Dle těchto výsledků má nejvíce částic průměr v rozmezí 10 – 15 μm, konkrétně 13 μm.

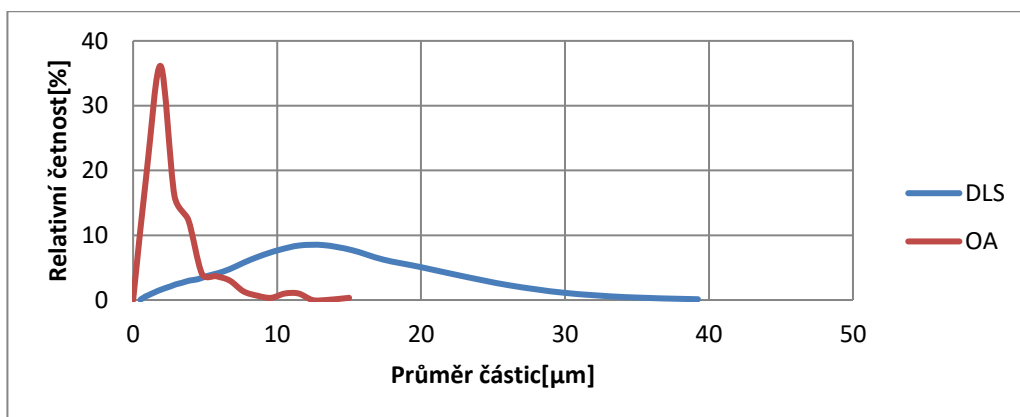
Obrázek 4-23 ukazuje výsledky získané obrazovou analýzou. Jasně je vidět, že dle této metody je nejvíce částic s průměrem asi 2 μm, přičemž největší částice vzorku má průměr cca 15 μm. Porovnání výsledků obou metod měření je na Obrázek 24, porovnání statistických výsledků v Tabulka 7.



Obrázek 4-22: Graf výsledků měření vzorku ACP z DLS



Obrázek 4-23: Graf výsledků měření vzorku ACP z obrazové analýzy



Obrázek 24: Graf porovnání výsledků měření vzorku ACP metodami DLS a OA

Tabulka 7: Statistické výpočty z měření vzorku ACP pomocí DLS a OA

	Směrodatná odchylka	Střední hodnota	Variační koeficient	95% interval spolehlivosti	
DLS	10,197	9,131	111,674	7,066	11,196
OA	2,140	2,403	89,048	2,158	2,649

Výsledky měření vykazují jako u většiny vzorků nemalé rozdíly. V nejčtenější hodnotě měření je difference 11 μm . Navíc hodnota průměru největší částice dle obrazové analýzy se odlišuje jen o 2 μm od nejčtenější hodnoty průměru naměřeného dynamickým rozptylem světla.

Výše bylo uvedeno již mnoho důvodů těchto diferencí, které platí i pro ACP, přičemž v případě ACP hrály pravděpodobně nejvýznamnější roli faktory, jako je tvar částic a nejednoznačnost obrazové analýzy. Tyto příčiny byly blíže objasněny již u předešlých vzorků uvedených výše.

5 Závěr

Práce si kladla za cíl porovnat dvě vybrané metody pro měření velikosti nano a mikro částic. Aby mohla být daná problematika objasněna, byla první část práce zaměřena na literární rešerši. Jejími stěžejními body, které bylo nutné objasnit, jsou metody dynamického rozptylu světla a obrazové analýzy pomocí elektronové mikroskopie, dále minerální vlákna (se zaměřením na čedič a uhlík) a zdravotní rizika používání nano a mikročástic.

Následuje experimentální část práce, ve které je představen experiment testování nanočástic pomocí dvou výše uvedených metod. Po popisu použitých materiálů a postupů jsou prezentovány a vyhodnoceny výsledky měření a porovnány použité metody.

U všech měřených vzorků s výjimkou popílku byly pozorovány výrazné rozdíly ve výsledcích měření. Důvody rozdílnosti výsledků jsou především tvary částic daných vzorků, lidský faktor hrající roli v obrazové analýze, dále samotný použitý vzorek obsahující různé množství odlišně velkých částic. Významnou roli mohla hrát v některých případech i nejednoznačnost obrazové analýzy, která je způsobena pouze jedním úhlem pohledu na danou částici.

Na základě uvedených údajů můžeme shrnout klady a zápory daných metod. Dynamický rozptyl světla je poměrně přesná metoda měření velikosti nanočástic, její nevýhodou však je, že předpokládá kulovitý tvar všech částic. Má-li částice výrazně odlišný tvar, stává se metoda nepřesnou. Obrazová analýza pomocí elektronové mikroskopie má tu výhodu, že dokáže zohlednit tvar částice daného vzorku, bývá tudíž ve většině případů uvedených v této bakalářské práci přesnější. Velkou nevýhodou je však její časová náročnost a nutnost práce osoby, která provádí měření, vybírá měřené částice a může tedy ovlivnit výsledky daného měření. Kromě toho se tato metoda může v některých případech jevit jako nejednoznačná, protože pracuje pouze s jedním úhlem pohledu na částici, což může zkreslit její reálné rozměry.

Závěrem lze říci, že každá metoda měření částic má své klady a zápory. Její volba by se měla zřejmě odvíjet mimo jiné od toho, jaký tvar mají částice daného materiálu. Obě metody by vykazovaly přesnější výsledky zvýšením počtu měření.

Dle výše uvedených údajů splnila tato bakalářská práce své cíle.

6 Citace

- [1] MAŇÁK, Roman. Rayleighův a Mieův rozptyl [online]. *Optické úkazy v atmosféře*, 2012-04-24. [cit. 2018-03-10]. Dostupné z: <http://ukazy.astro.cz/Rayleighuv-a-Mieuv-rozptyl.php>
- [2] LACINA, Aleš. Brownův pohyb jako důkaz částicové struktury látek [online]. *Oddělení obecné fyziky a didaktiky Ústavu fyzikální elektroniky PřF MU*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.physics.muni.cz/kof/clanky/Brownuv_pohyb.pdf
- [3] LACINA, Aleš. Brownův pohyb jako důkaz částicové struktury látek [online]. *Oddělení obecné fyziky a didaktiky Ústavu fyzikální elektroniky PřF MU*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.physics.muni.cz/kof/clanky/Brownuv_pohyb.pdf
- [4] LACINA, Aleš. Brownův pohyb jako důkaz částicové struktury látek [online]. *Oddělení obecné fyziky a didaktiky Ústavu fyzikální elektroniky PřF MU*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.physics.muni.cz/kof/clanky/Brownuv_pohyb.pdf
- [5] ŠEVČÍKOVÁ, Petra, KAŠPÁRKOVÁ, Věra, KREJČÍ, Jiří a VLTAVSKÁ, Pavlína, 2014. Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů. *Chemické listy*. 108, s. 479–482. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_05_479-482.pdf
- [6] RASHEED, Asad. Types of electron microscope [online]. *SlideShare*, 2013-07-03. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/asadleo002/types-of-electron-microscope>
- [7] JÄGER, A. a GÄRTNEROVÁ, V. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura [online]. *Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v. v. i.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [8] KRÁLOVÁ, Magda. Ernst Ruska [online]. *Techmania Science Center*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1303/ruska>

[9] KRÁLOVÁ, Magda. Joseph John Thomson [online]. *Techmania Science Center*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:

<http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1347/thomson>

[10] NEBESÁŘOVÁ, Jana. Trocha historie.... [online]. *Elektronová mikroskopie pro biology*, 2001. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/Podkap/1.0.html#zpet2>

[11] KRÁLOVÁ, Magda. William Crookes [online]. *Techmania Science Center*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:

<http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1107/crookes>

[12] KRÁLOVÁ, Magda. De Broglieho vlnová hypotéza [online]. *Techmania Science Center*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:

<http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/kvanta/de-broglieho-vlnova-hypoteza>

[13] WILLIAMS, David B. a CARTER, C. Barry. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*. Boston, MA: Springer US, 1996. ISBN 978-1-4757-2519-3. S. 5–6. Dostupné také z: https://books.google.cz/books?id=SAv3BwAAQBAJ&pg=PA6&lpg=PA6&dq=Heidenreich+1949+TEM&source=bl&ots=C_QCiWMJA&sig=gtNwl_oaQs3u9YowLvEpXYILbB8&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwieraDo9_fZAhVFJFAKHcfBBycQ6AEIKzAA#v=onepage&q=Heidenreich%201949%20TEM&f=true

[14] JÄGER, A. a GÄRTNEROVÁ, V. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura [online]. *Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v. v. i.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>

[15] NEBESÁŘOVÁ, Jana. Konstrukce mikroskopu [online]. *Elektronová mikroskopie pro biology*, 2001. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/Podkap/7.1.html>

[16] SOUBUSTA, Jan. Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací [online]. *Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého v Olomouci a Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:

http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html

- [17] MILITKÝ, Jiří a TOMKOVÁ, Blanka. Speciální vlákna – studijní materiály: Nepolymerní vlákna [online]. *Elearningový portál Technické univerzity v Liberci*, 2017. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://elearning.tul.cz/course/view.php?id=3588>
- [18] Horniny vyvřelé (magmatické) [online]. *Petrografie*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://departments.fsv.cvut.cz/k135/wwwold/webkurzy/petro/vyvrel.html>
- [19] Basalt fiber [online]. *Technobasalt*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://technobasalt.com/our-products/basalt-fiber/>
- [20] Basalt Continuous Fiber (BCF) production techniques [online]. *Basalt fiber & composite materials*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://basaltm.com/en/tehnologii/basalt-continuous-fiber-bcf-production-techniques.html>
- [21] MILITKÝ, Jiří a TOMKOVÁ, Blanka. Speciální vlákna – studijní materiály: Nepolymerní vlákna [online]. *Elearningový portál Technické univerzity v Liberci*, 2017. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://elearning.tul.cz/course/view.php?id=3588>
- [22] Uhlíkové vlákno [online]. *KORDCARBON*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.kordcarbon.cz/uhlikove_vlakno
- [23] GRÉGR, J. Uhlíková vlákna. In: *Textilie v novém tisíciletí V: Sborník prezentací s přiloženým CD*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007, s. 27–41. ISBN 978-80-7372-192-3. S. 27–33
- [24] Pulverisette 7 [online]. *FRITSCH*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.fritsch-international.com/sample-preparation/overview/details/product/pulverisette-7-premium-line/technical-details/>
- [25] Pojem makrofág [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/makrofag>
- [26] Pojem lyzozom [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/lyzozom-lyzozom-lysozom>
- [27] Pojem cytokiny [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/cytokiny>

- [28] LOUDA, Petr. Zdravotní rizika nanomateriálů 1/2 [online]. *Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/1633/mod_resource/content/0/Zdravotn%C3%AD%20rizika%20nano%C4%8D%C3%A1stic%201.pdf
- [29] Chopped tow [online]. *ELG Carbon Fibre Ltd*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.elgcf.com/products/chopped-tow>
- [30] Milled fibre [online]. *ELG Carbon Fibre Ltd*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.elgcf.com/products/carbiso-milled-fibre>
- [31] Graphite [online]. *SIGMA-Aldrich*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/282863?lang=en®ion=CZ>
- [32] Fly ash [online]. *SiloTransport*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.silotransport.cz/3>
- [33] Zpracování nekonečných čedičových vláken do technických výrobků [online]. *Basaltex*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.basaltex.cz/cedic/cedic_charakteristika_cz.htm
- [34] Pojem alotrop [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/hledat?cizi_slovo=Alotrop&typ_hledani=prefix
- [35] Activated Carbon Properties [online]. *Desotec*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.desotec.com/en/solutions/activated-carbon>

7 Citace obrázků

- Obrázek 2-1: Robert Brown [online]. *TheFamousPeople*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.thefamouspeople.com/profiles/robert-brown-6517.php>
- Obrázek 2-2: John William Strutt-3. Baron Rayleigh [online]. *TheFamousPeople*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.thefamouspeople.com/profiles/lord-rayleigh-4947.php>
- Obrázek 2-3: MAŇÁK, Roman. Rayleighův a Mieův rozptyl [online]. *Optické úkazy v atmosféře*, 2012-04-24. [cit. 2018-03-10]. Dostupné z: <http://ukazy.astro.cz/Rayleighuv-a-Mieuv-rozptyl.php>
- Obrázek 2-4: Nejgeniálnější muž všech dob: Einstein zcela změnil svět a byl zodpovědný za statisíce mrtvých [online]. *Prima ZOOM*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://zoommagazin.iprima.cz/veda/nejgenialnejsi-muz-vsech-dob-einstein-zcela-zmenil-svet-byl-zodpovedny-za-statisice-mrtvych>
- Obrázek 2-5: Dynamický rozptyl světla [online] *xray.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/dls.htm>
- Obrázek 2-6: POOJA, Mehta. DLS for size determination [online]. *SlideShare*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/poojabhartii3/dynamic-light-scattering>
- Obrázek 2-7: POOJA, Mehta. DLS for size determination [online]. *SlideShare*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/poojabhartii3/dynamic-light-scattering>
- Obrázek 2-8: Foto autor
- Obrázek 2-9: Ernst Ruska [online]. *TheFamousPeople*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.thefamouspeople.com/profiles/ernst-ruska-7137.php>
- Obrázek 2-10: Joseph John Thomson [online]. *Didactic Encyclopedia*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://edukalife.blogspot.cz/2015/06/biography-of-joseph-john-thomson.html>

- Obrázek 2-11: William Crookes [online]. *Meaningandtruth*. [cit. 2018-04-28]
Dostupné z: <http://meaningandtruth.blogspot.cz/2011/09/sir-william-crookes-and-ghost-of-katie.html>
- Obrázek 2-12: KRÁLOVÁ, Magda. William Crookes [online]. *Techmania Science Center*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:
<http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1107/crookes>
- Obrázek 2-13: Prince Louis-Victor de Broglie [online]. *Dead Scientist of the Week*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://deadscientistoftheweek.blogspot.cz/2010/>
- Obrázek 2-14: JÄGER, A. a GÄRTNEROVÁ, V. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura [online]. *Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v. v. i.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- Obrázek 2-15: ŠAFÁŘOVÁ, Klára. Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie [online]. Nanosystémy.upol. [cit. 2018-04-28] Dostupné z:
http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf
- Obrázek 2-16: NEBESÁŘOVÁ, Jana. Něco na úvod [online]. *Elektronová mikroskopie pro biology*, 2002. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:
<http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/>
- Obrázek 2-17: Foto Ing. Jana Grabmüllerová
- Obrázek 2-18: Pulverisette 7 [online]. *FRITSCH*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-7-premium-line/>
- Obrázek 3-1: Foto autor
- Obrázek 4-1: Foto Ing. Jana Grabmüllerová
- Obrázek 4-5: Foto Ing. Jana Grabmüllerová
- Obrázek 4-9: Foto Ing. Jana Grabmüllerová
- Obrázek 4-13: Foto Ing. Jana Grabmüllerová
- Obrázek 4-17: Foto Ing. Jana Grabmüllerová
- Obrázek 4-21: Foto Ing. Jana Grabmüllerová

8 Použitá literatura

- Activated Carbon Properties [online]. *Desotec*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.desotec.com/en/solutions/activated-carbon>
- Basalt Continuous Fiber (BCF) production techniques [online]. *Basalt fiber & composite materials*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://basaltm.com/en/tehnologii/basalt-continuous-fiber-bcf-production-techniques.html>
- Basalt fiber [online]. *Technobasalt*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://technobasalt.com/our-products/basalt-fiber/>
- Dynamický rozptyl světla [online] *xray.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/dls.htm>
- Ernst Ruska [online]. *TheFamousPeople*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <httpswww.thefamouspeople.com/profiles/ernst-ruska-7137.php>
- Fly ash [online]. *SiloTransport*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.silotransport.cz/3>
- Grafit v přírodní formě [online]. *Unisci24*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <unisci24.com244273.html>
- Graphite [online]. *SIGMA-Aldrich*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/282863?lang=en®ion=CZ>
- GRÉGR, J. Uhlíková vlákna. In: *Textilie v novém tisíciletí V: Sborník prezentací s příloženým CD*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007, s. 27–41. ISBN 978-80-7372-192-3. S. 27–33
- Horniny vyvřelé (magmatické) [online]. *Petrografie*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://departments.fsv.cvut.cz/k135/wwwold/webkurzy/petro/vyvrel.html>
- Chopped tow [online]. *ELG Carbon Fibre Ltd*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.elgcf.com/products/chopped-tow>

- JÄGER, A. a GÄRTNEROVÁ, V. Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura [online]. *Fyzikální ústav Akademie věd ČR, v. v. i.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- John William Strutt-3. Baron Rayleigh [online]. *TheFamousPeople.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.thefamouspeople.com/profiles/lord-rayleigh-4947.php>
- Joseph John Thomson [online]. *Didactic Encyclopedia.* [cit. 2018-04-28] Dostupné z: <https://edukalife.blogspot.cz/2015/06/biography-of-joseph-john-thomson.html>
- KRÁLOVÁ, Magda. De Broglieho vlnová hypotéza [online]. *Techmania Science Center.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/fyzika/kvanta/de-broglieho-vlnova-hypoteza>
- KRÁLOVÁ, Magda. Ernst Ruska [online]. *Techmania Science Center.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1303/ruska>
- KRÁLOVÁ, Magda. Joseph John Thomson [online]. *Techmania Science Center.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1347/thomson>
- KRÁLOVÁ, Magda. William Crookes [online]. *Techmania Science Center.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://edu.techmania.cz/cs/encyklopedie/vedec/1107/crookes>
- LACINA, Aleš. Brownův pohyb jako důkaz částicové struktury látek [online]. *Oddělení obecné fyziky a didaktiky Ústavu fyzikální elektroniky PŘF MU.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.physics.muni.cz/kof/clanky/Brownuv_pohyb.pdf
- LOUDA, Petr. Zdravotní rizika nanomateriálů 1/2 [online]. *Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z:

https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/1633/mod_resource/content/0/Zdravotn%C3%AD%20rizika%20nano%C4%8D%C3%A1stic%201.pdf

- MAŇÁK, Roman. Rayleighův a Mieův rozptyl [online]. *Optické úkazy v atmosféře*, 2012-04-24. [cit. 2018-03-10]. Dostupné z: <http://ukazy.astro.cz/Rayleighuv-a-Mieuv-rozptyl.php>
- MILITKÝ, Jiří a TOMKOVÁ, Blanka. Speciální vlákna – studijní materiály: Nepolymerní vlákna [online]. *Elearningový portál Technické univerzity v Liberci*, 2017. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://elearning.tul.cz/course/view.php?id=3588>
- Milled fibre [online]. *ELG Carbon Fibre Ltd.* [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.elgcf.com/products/carbiso-milled-fibre>
- NEBESÁŘOVÁ, Jana. Konstrukce mikroskopu [online]. *Elektronová mikroskopie pro biology*, 2001. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/Podkap/7.1.html>
- NEBESÁŘOVÁ, Jana. Něco na úvod [online]. *Elektronová mikroskopie pro biology*, 2002. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/>
- NEBESÁŘOVÁ, Jana. Trocha historie.... [online]. *Elektronová mikroskopie pro biology*, 2001. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/Podkap/1.0.html#zpet2>
- Nejgeniálnější muž všech dob: Einstein zcela změnil svět a byl zodpovědný za statisíce mrtvých [online]. *Prima ZOOM*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://zoommagazin.iprima.cz/veda/nejgenialnejsi-muz-vsech-dob-einstein-zcela-zmenil-svet-byl-zodpovedny-za-statisice-mrtvych>
- Pojem alotrop [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/alotrop>
- Pojem cytokiny [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/cytokiny>
- Pojem lyzozom [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/lyzozom-lyzozom-lysozom>

- Pojem makrofág [online]. *Scs.abz.cz*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/makrofag>
- POOJA, Mehta. DLS for size determination [online]. *SlideShare*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/poojabhartii3/dynamic-light-scattering>
- Prince Louis-Victor de Broglie [online]. Dead Scientist of the Week. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://deadscientistoftheweek.blogspot.cz/2010/>
- Pulverisette 7 [online]. *FRITSCH*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <http://www.fritsch-international.com/sample-preparation/overview/details/product/pulverisette-7-premium-line/>
- RASHEED, Asad. Types of electron microscope [online]. *SlideShare*, 2013-07-03. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/asadleo002/types-of-electron-microscope>
- Robert Brown [online]. *TheFamousPeople*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.thefamouspeople.com/profiles/robert-brown-6517.php>
- SOUBUSTA, Jan. Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací [online]. *Společná laboratoř optiky Univerzity Palackého v Olomouci a Fyzikálního ústavu Akademie věd ČR*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html
- Struktura grafitu a její vrstvy [online]. *Osel*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: httpwww.osel.czpopisek_old.phppopisek=16090&img=1291402563.jpg
- ŠAFÁŘOVÁ, Klára. Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie [online]. *Nanosystémy.upol*. [cit. 2018-04-28] Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/download/2009/12-ws/safarova_sem.pdf
- ŠEVČÍKOVÁ, Petra, KAŠPÁRKOVÁ, Věra, KREJČÍ, Jiří a VLTAVSKÁ, Pavlína, 2014. Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů. *Chemické listy*. 108, s. 479–482. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_05_479-482.pdf
- Uhlíkové vlákno [online]. *KORDCARBON*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.kordcarbon.cz/uhlikove_vlakno

- William Crookes [online]. *Meaningandtruth*. [cit. 2018-04-28] Dostupné z: <http://meaningandtruth.blogspot.cz/2011/09/sir-william-crookes-and-ghost-of-katie.html>
- WILLIAMS, David B. a CARTER, C. Barry. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science*. Boston, MA: Springer US, 1996. ISBN 978-1-4757-2519-3. S. 5–6. Dostupné také z:
- https://books.google.cz/books?id=SAv3BwAAQBAJ&pg=PA6&lpg=PA6&dq=Heidenreich+1949+TEM&source=bl&ots=_C_QCiwMJA&sig=gtNwl_oaQs3u9YowLvEpXYILbB8&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwieraDo9_fZAhVFJFAKHcfbBycQ6AEIKzAA#v=onepage&q=Heidenreich%201949%20TEM&f=true
- Zpracování nekonečných čedičových vláken do technických výrobků [online]. *Basaltex*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.basaltex.cz/cedic/cedic_charakteristika_cz.htm

9 Seznam příloh

Příloha 1: Grafit v přírodní formě

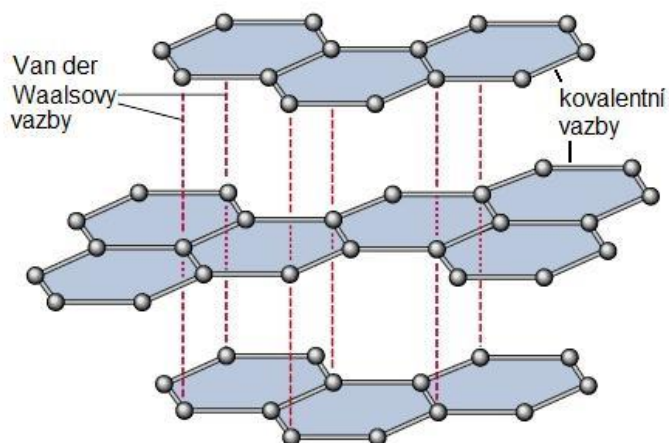
Příloha 2: Struktura grafitu a její vrstvy

Přílohy



Příloha 1: Grafit v přírodní formě

(Zdroj: Grafit v přírodní formě [online]. *Unisci24*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: unisci24.com244273.html)



Příloha 2: Struktura grafitu a její vrstvy

(Zdroj: Struktura grafitu a její vrstvy [online]. *Osel*. [cit. 2018-04-28]. Dostupné z: http://www.osel.cz/popisek_old.php?popisek=16090&img=1291402563.jpg)